



UNIVERSIDAD DE CUENCA
Facultad de Ciencias Químicas
Carrera de Ingeniería Química

Obtención de microfibras de quitosano funcionalizadas con nanopartículas de Fe_3O_4 para su aplicación como adsorbente en la remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas.

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de
Ingeniero Químico

Autor:

Pablo Reinaldo Castro Tamay

C.I. 1104245657

Directora:

Ing. María Eulalia Vanegas Peña. PhD

C.I. 0103168118

Cuenca – Ecuador

2019



RESUMEN

Las especies de Cr (VI) procedentes de procesos industriales como el curtido de pieles, son altamente tóxicas para los seres vivos. En el afán de reducir la presencia de estos contaminantes en el agua se han empleado diversas técnicas, en donde, la adsorción ha resultado ser un método efectivo, económico y de fácil aplicación. El quitosano (CS) ha sido comprobado como un poderoso biosorbente de metales pesados, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo y amino presente en su cadena principal. La magnetita (Fe_3O_4), también, se ha empleado en el campo ambiental debido a sus propiedades adsorbentes y reductoras. Se han logrado resultados notables basados en la combinación de fibras poliméricas y nanomateriales funcionales. En el presente trabajo se realizó la síntesis de microfibras de quitosano funcionalizadas con nanopartículas (NPs) de Fe_3O_4 para remover Cr (VI) de soluciones acuosas. Las NPs se sintetizaron por co-precipitación química y las fibras CS/NPs que se emplearon en la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas se obtuvieron por electrohilado (*electrospinning*). Las NPs se caracterizaron por TEM, mientras que las fibras CS/NPs se analizaron por SEM, FTIR y DSC. El Cr (VI) en solución acuosa fue medido empleando el método colorimétrico de 1,5–difenilcarbazida por espectroscopía UV-Vis. Se obtuvieron estructuras micrométricas interconectadas de quitosano funcionalizado con NPs de Fe_3O_4 , en las que coexisten fibras y *beads* (perlas o aglomeraciones de polímero) de unos pocos micrómetros de tamaño. Se alcanzó un porcentaje de remoción de Cr (VI) del 88,3% en condiciones de pH 3 y tiempo de contacto de 9 min, además, se determinó que el proceso se ve favorecido al aumentar la concentración inicial de Cr (VI), la dosificación del adsorbente y la temperatura. También, se realizó el estudio de equilibrio y cinética de adsorción, ajustándose de mejor manera a los modelos de Langmuir y Seudo Segundo Orden, respectivamente.

Palabras Clave:

Quitosano. Nanopartículas de Fe_3O_4 . *Electrospinning*. Adsorción de Cr (VI)



ABSTRACT

Cr (VI) species from industrial processes such as leather tanning, are highly toxic to living beings. In order to reduce the presence of these pollutants in water, various techniques have been used, where adsorption has proved to be an effective, economical and easy to apply method. Chitosan (CS) has been proven as a powerful heavy metal biosorbent, due to the large amount of hydroxyl and amino groups present in its main chain. Magnetite (Fe_3O_4), also has been used in the environmental field due to its adsorbing and reducing properties. Notable results have been achieved based on the combination of polymeric fibers and functional nanomaterials. In the present work, the synthesis of chitosan microfibers functionalized with nanoparticles (NPs) of Fe_3O_4 was performed to remove Cr (VI) from aqueous solutions. The NPs were synthesized by chemical co-precipitation and the CS/NPs fibers used in the removal of Cr (VI) from aqueous solutions were obtained by electrospinning. NPs were characterized by TEM, while the CS / NPs fibers were analyzed by SEM, FTIR and DSC. Cr (VI) in aqueous solution was measured using the colorimetric method of 1,5-diphenylcarbazide by UV-Vis spectroscopy. Micrometric interconnected structures of chitosan functionalized with NPs of Fe_3O_4 were obtained, in which fibers and beads (pearls or polymer agglomerations) of a few micrometers in size coexist. Cr (VI) removal percentage of 88.3% was reached under conditions of pH 3 and contact time of 9 min, in addition, it was determined that adsorption process is favored by increasing initial concentration of Cr (VI), dosage of the adsorbent and temperature. Also, the study of equilibrium and kinetic of adsorption was carried out, fitting better to Langmuir and Pseudo Second Order models, respectively.

Keywords:

Chitosan. Fe_3O_4 nanoparticles. Electrospinning. Cr (VI) adsorption.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	2
ABSTRACT	3
ÍNDICE DE TABLAS	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	6
ÍNDICE DE ANEXOS.....	7
DEDICATORIA	10
AGRADECIMIENTOS.....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
OBJETIVOS	15
Objetivo General.....	15
Objetivos Específicos.	15
1. MARCO TEÓRICO.....	16
1.1 Cromo.....	16
1.1.1 Estados de oxidación del cromo.	16
1.1.2 Cromo hexavalente.	16
1.2 Adsorción.....	18
1.2.1 Tipos de adsorción	18
1.2.2 Adsorción de metales	18
1.3 Mecanismo de remoción de Cromo (VI).	18
1.4 Adsorbentes de Cr (VI).	19
1.5 <i>Electrospinning</i> o Electrohilado	21
1.5.1 Parámetros que afectan el proceso de electrospinning	22
2. METODOLOGIA	25
2.1 Área de estudio.....	25
2.2 Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4	25
2.3 Caracterización de NPs	25
2.4 Preparación de soluciones poliméricas	26
2.5 Síntesis de fibras de CS	26
2.5.1 Determinación de parámetros operacionales.	26
2.5.2 Optimización del proceso de electrohilado.....	26
2.6 Caracterización de fibras de CS	27
2.7 Estudio de Adsorción de Cr (VI).....	28
2.7.1 Determinación colorimétrica de Cr (VI).	28
2.7.2 Efecto el pH.	29



2.7.3	Efecto del tiempo de contacto.	29
2.7.4	Efecto de la concentración inicial.....	30
2.7.5	Efecto de la dosificación de adsorbente.	30
2.7.6	Efecto de la temperatura.	30
2.8	Estudio de las isothermas de adsorción.	31
2.9	Estudio de la cinética de adsorción.	31
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
3.1	Síntesis y caracterización de NPs	33
3.2	Síntesis de y caracterización de fibras.....	34
3.2.1	Determinación de parámetros operacionales	34
3.2.2	Diseño experimental	35
3.2.3	Caracterización de las fibras.....	36
3.3	Estudio de la Adsorción de Cr (VI)	41
3.3.1	Determinación colorimétrica de Cr (VI)	41
3.3.2	Experimentos de adsorción	42
3.3.3	Estudio de las Isothermas de adsorción	47
3.3.4	Estudio de la Cinética de Adsorción	49
	CONCLUSIONES.....	52
	RECOMENDACIONES.....	53
	ANEXOS	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Diseño Experimental para el proceso de Electrohilado	26
Tabla 2	Plan de Experimentos	27
Tabla 3	Plan de experimentos para evaluar el efecto del pH.....	29
Tabla 4	Plan de experimentos para evaluar el efecto del Tiempo de Contacto.....	29
Tabla 5	Plan de experimentos para evaluar el efecto de la Concentración Inicial	30
Tabla 6	Plan de experimentos para evaluar el efecto de la Dosificación de Adsorbente..	30
Tabla 7	Experimentos para determinar parámetros óptimos para electrospinning.	35
Tabla 8	Peso de las láminas poliméricas recuperadas del proceso de electrospinning	36
Tabla 10	Tabla resumen del porcentaje de remoción de Cr (VI) de las distintas muestras.	43
Tabla 17	Parámetros isoterma de Langmuir e isoterma de Freundlich.....	47



Tabla 18 Comparación de capacidad máxima de adsorción de distintos adsorbentes de Cr (VI).....	49
Tabla 14 Parámetros cinéticos de adsorción de sudo primer orden y pseudo segundo orden.	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Especies químicas de cromo como función de pH y potencial	17
Figura 2 Diagrama de distribución de especies de cromo en función de pH a diferentes concentración de Cr (VI), 0.1, 1, 2 y 10 mM de Cr (VI), equivalentes a 5, 50,100 y 500 mg/L de Cr (VI)	17
Figura 3 Estructura de quitina y quitosano	20
Figura 4 Ilustración de los posibles sitios de reacción en el quitosano.....	20
Figura 5 Esquema de un aparato típico de electrospinning.....	22
Figura 6 a) Efecto del voltaje en la superficie de la gota, b) formación del cono de Taylor y c) estiramiento de la solución polimérica por acción del campo eléctrico	22
Figura 7 a), b) y c) Análisis TEM nanopartículas Fe_3O_4 . d) Análisis EDX nanopartículas de Fe_3O_4	33
Figura 8 Histograma de dispersión de tamaños de NPs	33
Figura 9 Análisis SEM muestra CS3%.....	37
Figura 10 Análisis SEM muestra CS3%NP1%.....	37
Figura 11 Análisis SEM muestra CS3%NP2%	37
Figura 12 Análisis SEM muestra CS4%.....	38
Figura 13 Espectro FTIR para adsorbente de quitosano puro.....	39
Figura 14 Espectro FTIR para adsorbente de quitosano con NPs al 1%.....	40
Figura 15 Termogramas de la muestra CS3%, CS3%NP1% y CS3%NP2%.	41
Figura 16 Barrido espectrofotométrico para determinar de soluciones de Cr (VI) de a) 30, b) 10 y c) 6 mg/L de Cr (VI).....	41
Figura 17 Curva de calibración para determinación colorimétrica de Cr (VI)	42
Figura 18 Efecto del pH en el porcentaje de adsorción de Cr (VI).....	42
Figura 19 Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Cr (VI).....	44
Figura 20 Efecto en la concentración de NPs en el porcentaje de remoción de Cr (VI)...	44
Figura 21 Efecto de la concentración inicial en la adsorción de Cr (VI).	45
<i>Figura 22 Efecto de la dosificación de adsorbente en el porcentaje de remoción de Cr (VI) para una concentración inicial de 100 mg/L de Cr (VI) y un tiempo de contacto de 9 min.</i>	46
Figura 23 Efecto de la Temperatura en el porcentaje de remoción de (VI).....	46



Figura 24 Gráfica de la expresión linear del modelo de isoterma de adsorción de Langmuir.....	47
Figura 25 Gráfica de la expresión linear del modelo de isoterma de adsorción de Freundlich.....	47
Figura 26 Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de Langmuir y Freundlich.	48
Figura 27 Espectro FTIR de una muestra CS3%NP1% antes (a) y después de remover Cr (VI)(b).	48
Figura 28 Gráfica de la expresión linear del modelo cinética de adsorción de pseudo primer orden	50
Figura 29 Gráfica de la expresión linear del modelo cinética de adsorción de pseudo segundo orden	50

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1 Tabla de datos experimentales de adsorción a pH 2,3y 4.....	64
Anexo 2 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS3%	64
Anexo 3 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS3%NP1%	65
Anexo 4 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS3%NP2%	65
Anexo 5 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS4%	65
Anexo 6 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS4%NP1%	66
Anexo 7 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS4%NP2%	66
Anexo 8 Tabla de datos experimentales de incremento en la concentración inicial de Cr (VI) para CS3%NP1%.....	66
Anexo 9 Tabla de datos experimentales de incremento en la concentración de adsorbente (CS3%NP1%) para una concentración de 100 mg/L de Cr (VI)	67
Anexo 10 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS3%NP1% a 45°C	67
Anexo 11 Valores del modelo lineal de isoterma de Langmuir	67
Anexo 12 Valores del modelo lineal de isoterma de Freundlich.	68
Anexo 13 Parámetros lineales del modelo cinético de adsorción de pseudo primer orden.....	68
Anexo 14 Parámetros lineales del modelo cinético de adsorción de pseudo segundo orden.	68
Anexo 15 Fotografías de Trabajo de Investigación	69



CLAUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Pablo Reinaldo Castro Tamay, en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Obtención de microfibras de quitosano funcionalizadas con nanopartículas de Fe_3O_4 para su aplicación como adsorbente en la remoción de Cr (VI) en soluciones acuosas", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 114 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 11 de abril de 2019

Pablo Reinaldo Castro Tamay

C.I: 1104245657



CLAÚSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Pablo Reinaldo Castro Tamay, autor del trabajo de titulación “Obtención de microfibras de quitosano funcionalizadas con nanopartículas de Fe_3O_4 para su aplicación como adsorbente en la remoción de Cr (VI) en soluciones acuosas”, certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 11 de abril de 2019

Pablo Reinaldo Castro Tamay

C.I: 1104245657



DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo de investigación a mis padres Bella y Reinaldo por ser los pilares en mi vida, a mi hermana Anahí por todo su cariño y apoyo, a mi sobrino Francisco que alegra mis días, a mi hermano y amigo Gabriel por su compañía y consejos, y a Angela, mi novia, compañera y amiga, por todo su apoyo, amor y abnegación.

Pablo



AGRADECIMIENTOS

Mi más profundo agradecimiento a la Dra. María Eulalia Vanegas por brindarme su tiempo, compartir su experiencia y conocimientos, y guiarme en cada paso de este trabajo de investigación, y al Dr. Christian Cruzat por su colaboración como asesor del mismo.

A la Dra. Guillermina Pauta y a las Bioquímicas Farmacéuticas Gabriela Vázquez y Andrea Abril personal del laboratorio de Ingeniería Sanitaria de la Universidad de Cuenca.

A los Ingenieros Daniel Bermejo y Diana Brazales del Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca por su colaboración desinteresada durante la realización de este proyecto.

A la Dra. María Elena Cazar por permitirme hacer uso del laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad de Cuenca.

A los Doctores Néstor Novoa y Ramón Arrúe, profesores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, por facilitarnos la realización de análisis en el Laboratorio de Microscopia Electrónica en dicha Universidad.

A mis compañeros, amigos y maestros que formaron parte de mi formación profesional.



INTRODUCCIÓN

El cromo (Cr) es un contaminante comúnmente introducido en fuentes naturales por descarga de aguas de desecho procedentes de actividades industriales (Owlad, Aroua, Daud, & Baroutian, 2009) como las dedicadas a la fabricación de pinturas, curtido de cuero, elaboración de fertilizantes entre otras (Debnath & Ghosh, 2008).

La industria de las curtiembres es una de las mayores contaminantes al generar efluentes con altas concentraciones de cromo (Ozdemir, Karatas, Dursun, Argun, & Dogan, 2005). Muchas curtiembres emplean el proceso curtido al cromo sobre otros procesos, como el curtido con agentes vegetales, porque es un proceso rápido, económico y se obtiene un producto de mejor calidad (Sarin & Pant, 2006). Las sales de cromo evitan la putrefacción del cuero, permiten estabilizar el colágeno de la piel formando una capa protectora que impide que el agua penetre en los poros de esta (Fahim, Barsoum, Eid, & Khalil, 2006). En el proceso de curtido al cromo, del 20-40% de las sales de cromo aplicadas son desechadas.

El cromo desechado por las curtiembres se encuentra en forma de Cr (III) y Cr (VI) (Sarin & Pant, 2006). Donde las especies hexavalentes del cromo se presentan principalmente como aniones en forma de dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y HCr_2O_7^-) en medio ácido y como cromato (CrO_4^{2-}) en medio básico (Carrington, Thomas, Rodman, Beach, & Xue, 2007). Estas actúan como carcinógenos y mutagénicos humanos (J Hu, Lo, & Chen, 2004), además, son tóxicos para muchas plantas, animales acuáticos y bacterias (Goswami, Bhat, & Ghosh, 2006).

Bajo la normativa ecuatoriana en el Texto Único de Legislación Ambiental Secundaria, en la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, establece como límite máximo permisible para aguas de descarga tanto para alcantarillado, cuerpos de agua y aguas marinas, una concentración de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ de Cr(VI). En un estudio realizado en una curtiembre de la ciudad de Cuenca en el que se caracterizó el agua residual proveniente del proceso de curtido se obtuvieron valores promedio de Cr hexavalente de $1,3 \text{ mgL}^{-1}$, valor por encima del límite permisible (Morocho, 2017), razón por la cual el efluente debe ser sometido a un tratamiento previo a su descarga para reducir la concentración de este metal, ya que, la descarga de aguas residuales con abundante presencia de Cr (VI) pueden causar severos daños a la salud humana y al ambiente (Jing Hu, Chen, & Lo, 2005).

Varias técnicas tanto convencionales como avanzadas son usadas en la industria para remover y reducir la concentración de Cr (VI) de las aguas residuales como: precipitación



química, uso de agentes reductores antes de la precipitación para reducir Cr (VI) a Cr (III), intercambio iónico, extracción con solventes, separación con membranas, evaporación, electrocuagulación, osmosis inversa, fitoextracción, ultrafiltración y adsorción (Burks et al., 2014; Debnath & Ghosh, 2008; Jung et al., 2013; Marzouk, Hannachi, Dammak, & Hamrouni, 2011; Ozdemir et al., 2005; Shi, Zhang, & Chen, 2011; Tian et al., 2016). Aunque ha sido comprobada la efectividad de estas técnicas, algunas presentan varios inconvenientes y limitaciones debido a la gran cantidad de reactivos que se necesita, el alto consumo de energía, remoción incompleta de Cr (VI), elevados costos de operación y mantenimiento, y la producción de altos niveles de contaminación, haciendo muchos de los métodos de remoción económicamente imprácticos (Burks et al., 2014; Debnath & Ghosh, 2008; Jing Hu et al., 2005; Tian et al., 2016; Valle et al., 2017) .

Entre las técnicas antes mencionadas, el proceso de adsorción, es el preferido y el más comúnmente utilizado, esto se debe a sus ventajas económicas y ambientales como el uso de materiales de bajo costo, rentabilidad, disponibilidad, facilidad de operación y eficiencia en comparación con otros métodos convencionales (Beheshti, Irani, Hosseini, Rahimi, & Aliabadi, 2016; Burks et al., 2014; Marzouk et al., 2011; Rajput, Pittman, & Mohan, 2016).

El quitosano, como bioadsorbente, ha sido objeto de estudio en los últimos años (Li, Li, Cao, & Yang, 2015). Este polímero se obtiene por desacetilación de la quitina, éste es un compuesto natural y abundante que se encuentra en el exoesqueleto de los crustáceos (ej. la cascara del camarón) (Weska, Moura, Batista, Rizzi, & Pinto, 2007). Es un recurso reproducible y ambientalmente amigable, ya que, puede ser biodegradado por microorganismos y enzimas (Liu, Zhao, & Wang, 2012).

Existe gran interés en el desarrollo de adsorbentes mejorados y avanzados de bajo costo con grandes áreas superficiales y altas capacidades de sorción. Los micro y nano sorbentes son los preferidos porque los tamaños de partícula son pequeños y las áreas de superficie grandes, por lo tanto mejora la reactividad química y las interacciones sorbato/adsorbente (Rajput et al., 2016).

Las nanopartículas de óxidos de hierro han llamado la atención como adsorbentes de bajo costo, esto se debe principalmente a la accesibilidad de este recurso, ya que, el hierro es uno de los elementos más abundantes del planeta, además, de su facilidad de síntesis. La aplicación de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) en el campo ambiental se debe principalmente a sus propiedades adsorbentes y reductivas. Adicionalmente, la magnetita puede ser separada fácilmente del sustrato con la aplicación de un campo magnético, esta



es una gran ventaja sobre todo para recuperar y reusar las nanopartículas (Yuan et al., 2009).

Se han logrado resultados notables basados en la combinación de fibras poliméricas y nanomateriales funcionales, lo que ha permitido la fabricación de sensores químicos (biosensores), estos nuevos compuestos con síntesis simples, gran área superficial, fácil separación y buena estabilidad química, son confiables y eficientes para el análisis, inmovilización y adsorción de distintos analitos. (Mercante, Scagion, Migliorini, Mattoso, & Correa, 2017). El presente trabajo tiene como objetivo principal la síntesis de microfibras de quitosano funcionalizadas con nanopartículas de Fe_3O_4 para remover Cr (VI) de soluciones acuosas



OBJETIVOS

Objetivo General.

Obtener microfibras de quitosano funcionalizadas con Fe_3O_4 para la remoción de Cr (VI) en soluciones acuosas.

Objetivos Específicos.

- Sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 .
- Establecer un diseño experimental para optimizar el proceso de electrospinning.
- Obtener microfibras de quitosano funcionalizadas con Fe_3O_4 mediante proceso de *electrospinning*.
- Determinar las condiciones óptimas de adsorción considerando efectos de pH, temperatura, concentración inicial y tiempo de contacto; para una futura aplicación como biosensor.
- Evaluar la capacidad de las fibras para adsorber Cr (VI) en soluciones acuosas.



1. MARCO TEÓRICO

1.1 Cromo.

El cromo es un elemento de número atómico es 24, pertenece al grupo B VI y se representa con el símbolo Cr (Villanueva, 2017). Es el sexto compuesto más abundante en la corteza terrestre, se encuentra en forma óxido (Cr_2O_3) (Rosales, 2014) y de mineral junto con hierro y oxígeno formando cromita (FeCr_2O_4) (Glorias, 2014).

1.1.1 Estados de oxidación del cromo.

El cromo tiene distintas valencias, presenta estados de oxidación desde 0 a VI y en el ambiente se encuentra en distintas formas, sin embargo, en sistemas acuosos existen dos estados de oxidación estables Cr (III) y Cr (VI) (Imai & Gloyna, 1990). La presencia y proporción de estas formas depende de procesos químicos y fotoquímicos, oxidaciones redox, precipitaciones y disoluciones (Mwinyihija, 2010).

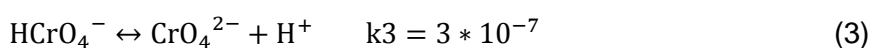
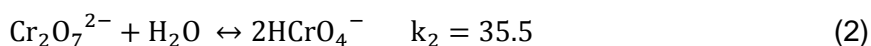
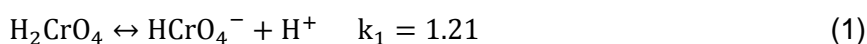
La disparidad toxicológica entre Cr (III) y (VI) está estrechamente relacionada a las características químicas de cada especie, las cuales también condicionan la movilidad, estabilidad y biodisponibilidad de estas especie en el ambiente (Unceta, Séby, Malherbe, & Donard, 2010).

Además, la presencia y concentración de las distintas formas de Cr en efluentes depende de los compuestos de Cr aplicados durante el proceso, pH, desechos orgánicos e inorgánicos provenientes del proceso (Mwinyihija, 2010).

1.1.2 Cromo hexavalente.

El Cr (VI) en soluciones acuosas existe en cinco especies en forma de oxianiones: H_2CrO_4 ; HCrO_4^- ; CrO_4^{2-} ; HCr_2O_7^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, como se muestra en las Figuras 1 y 2, su distribución depende del pH y de la concentración total de cromo (Miretzky & Cirelli, 2010).

En soluciones con pH superior a 6 prevalece el ion cromato CrO_4^{2-} . A valores de pH entre 2 y 6, los iones de Cr se encuentran en solución como especies bicromato HCrO_4^- y dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Mientras que a pH inferiores a 0,7 la especie dominante es el ácido crómico H_2CrO_4 (Unceta et al., 2010). Los equilibrios de hidrolisis son los siguientes (Miretzky & Cirelli, 2010):



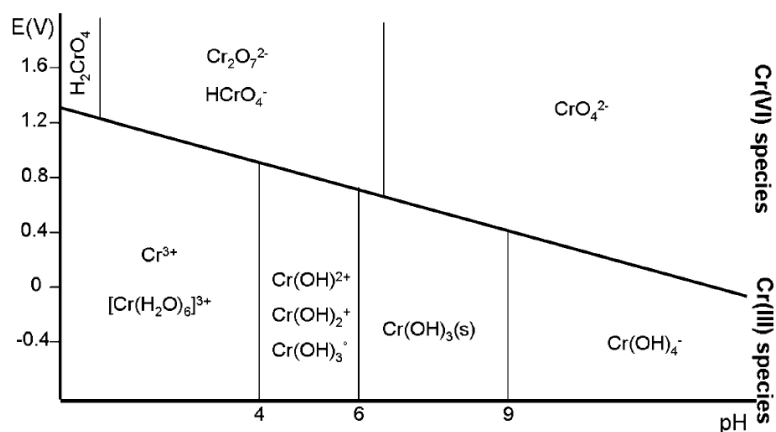


Figura 1 Especies químicas de cromo como función de pH y potencial (Unceta et al., 2010)

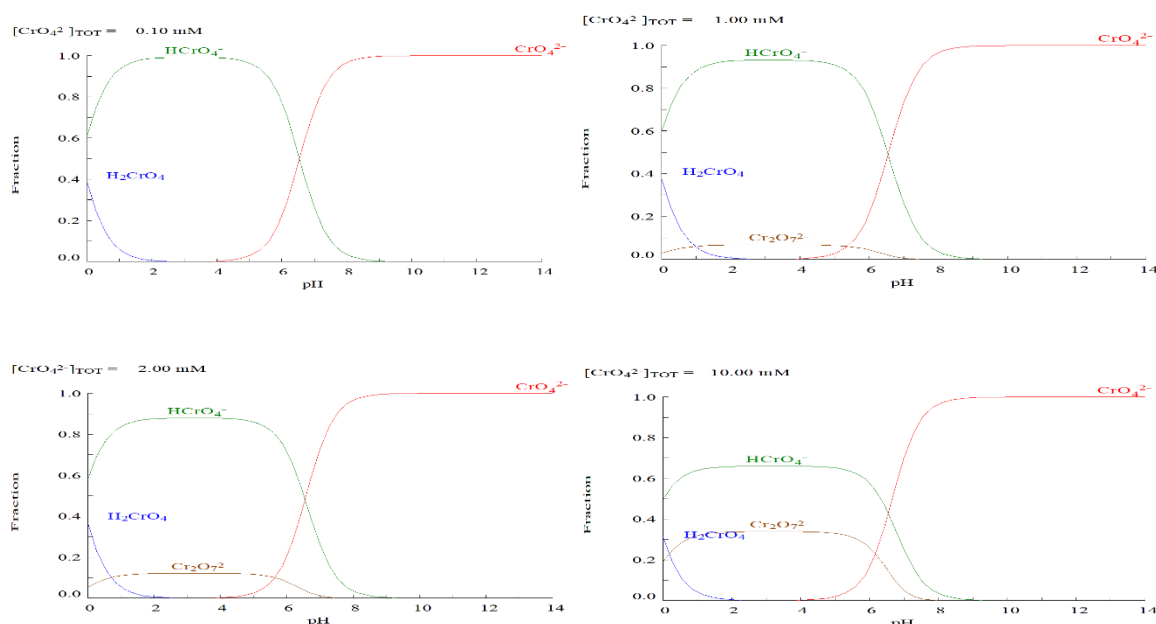


Figura 2 Diagrama de distribución de especies de cromo en función de pH a diferentes concentración de Cr (VI), 0.1, 1, 2 y 10 mM de Cr (VI), equivalentes a 5, 50, 100 y 500 mg/L de Cr (VI). Software Hydra-MEDUSA

El Cr (VI) es conocido por ser la forma más móvil de cromo en el agua y tiende a dominar el sistema (Mwinyihija, 2010). Dado que, la mayoría de las especies de Cr (VI) en sistemas acuosos son de alta toxicidad y además son solubles en todo el rango de pH (Glorias, 2014). El Cr (III) forma precipitados relativamente inertes en pH cercanos a 7 y es fácilmente adsorbido en fases sólidas, aunque, puede formar complejos solubles con ligandos orgánicos y estar disuelto en aguas naturales (Unceta et al., 2010).



Estos oxianiones de Cr (VI) son altamente oxidantes (Imai & Gloyna, 1990), y pueden ser reducidos fácilmente a formas trivalentes debido a donadores de electrones como materia orgánica (Mwinyihija, 2010). Sin embargo, la oxidación por oxidantes naturales de Cr (III) a Cr (VI) no es usual, solamente el óxido de magnesio parece ser un oxidante efectivo en el ambiente (Valle et al., 2017).

1.2 Adsorción.

La adsorción es el proceso mediante el cual un material (adsorbato) es extraído de una fase fluida (líquido o gas), y depositado en la superficie de otro material (adsorbente), generalmente sólido (Garzon & Gonzalez, 2012; Lagos, 2016; Villanueva, 2017), que debido a sus propiedades fisicoquímicas y por diferentes mecanismos puede retener y acumular dicho material (García Ríos, 2008).

1.2.1 Tipos de adsorción

La interacción entre el sorbato y el adsorbente es de naturaleza variable (Niño & Ortiz, 2008). De acuerdo a esta interacción la adsorción puede ser física o química.

1.2.1.1 Adsorción Física o fisiosorción

En esta sorción están implicadas fuerzas atractivas débiles, como las fuerzas de Van der Waals, en este caso no hay adsorción en un lugar específico de la superficie del adsorbente, sino que el adsorbato se encuentra retenido en la interfase; y la atracción electrostática, mediante el cual los iones de una sustancia se concentra en los lugares cargados de la superficie del adsorbente (Garzon & Gonzalez, 2012). Se caracteriza por calores de adsorción pequeños, además se observa que el equilibrio de adsorción es reversible y se alcanza rápidamente (Niño & Ortiz, 2008).

1.2.1.2 Adsorción Química o quimiosorción

La quimiosorción ocurre cuando se forma un enlace químico. Esta unión es altamente selectiva y mucho más fuerte que en el caso de la sorción física, siendo en algunos casos de tipo iónico o covalente entre el adsorbato y los centros activos del adsorbente (Niño & Ortiz, 2008).

1.2.2 Adsorción de metales

La adsorción de iones metálicos en la superficie del adsorbente es el resultado de las interacciones entre la solución acuosa y los distintos sitios activos presentes en la superficie del adsorbente (Di Natale, Erto, Lancia, & Musmarra, 2015).

1.3 Mecanismo de remoción de Cromo (VI).

El mecanismo de adsorción de cromo (VI) no está totalmente entendido (Nguyen et al., 2013). Sin embargo, los principales procesos que se han propuesto para explicar la

remoción de Cr (VI) son la atracción electrostática seguida de una adsorción superficial, y adsorción acompañada de una reacción de reducción. Estos mecanismos no tienen por qué darse de forma independiente, de hecho, se dan diversas formas de sorción en la misma superficie sólida (Agrawal, Kumar, & Pandey, 2006).

1.3.1 Mecanismo I: Atracción Electrostática

A valores de pH por debajo del punto de carga cero (pH al cual la densidad de carga eléctrica de la superficie del adsorbente es igual a cero) los grupos funcionales en la superficie del adsorbente se protonan evitando la adsorción de especies catiónicas como resultado de la repulsión de fuerzas (Miretzky & Cirelli, 2010). El Cr (VI) es adsorbido por atracción electrostática entre las especies aniónicas del cromo y los grupos funcionales positivamente cargados del adsorbente (Jung et al., 2013). Como se ilustra en las siguientes ecuaciones:



1.3.2 Mecanismo II: Adsorción acompañada de reducción

Otro mecanismo de remoción de Cr (VI) es una combinación de adsorción y reacciones redox (J Hu et al., 2004). Se da por una interacción fisicoquímica entre el Cr (VI) y el adsorbente en medio ácido, y este contacto es favorecido por el alto poder oxidante y la inestabilidad del Cr (VI) debido a la presencia de donadores de electrones, como los son los grupos hidroxilo y carboxilo presente en los adsorbentes como biopolímeros y óxidos metálicos (Jung et al., 2013).

Primero se da la unión de una especie aniónica de Cr (VI) a un grupo funcional cargado positivamente, posteriormente, el Cr (VI) es reducido a Cr (III) debido a un grupo donador de electrones adyacente, y finalmente se da un intercambio iónico de Cr (III) con grupos funcionales del adsorbente, aunque en algunos casos se libera el Cr (III) en la fase acuosa debido a la repulsión de cargas entre el Cr (III) y los grupos funcionales de la superficie cargados positivamente (Nakano, Takeshita, & Tsutsumi, 2001; Park, Lim, Yun, & Park, 2007).

1.4 Adsorbentes de Cr (VI).

1.4.1 Quitosano

Este polímero se obtiene por desacetilación parcial de la quitina (Cai et al., 2016a). Durante la desacetilación, parte de los enlaces del N-acetilo de la quitina son rotos, formando

unidades D-glucosamina, que contiene un grupo amino libre (Weska et al., 2007). Debido a esto, el quitosano (CS) es un copolímero de N-acetil-D-glucosamina y D-Glucosamina (Figura 3), el contenido de D-glucosamina depende del grado de desacetilación (Desai, Kit, Li, & Zivanovic, 2008).

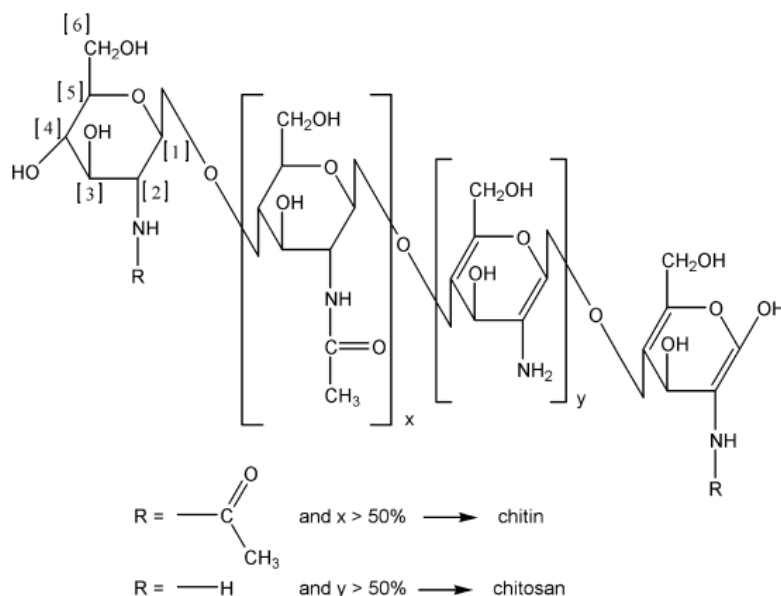


Figura 3 Estructura de quitina y quitosano. (Pillai, Paul, & Sharma, 2009)

La variación en los métodos de preparación del CS afecta el grado de desacetilación, la distribución de los grupos acetilo, la viscosidad y su peso molecular, estas variaciones influyen directamente en la solubilidad del polímero, entre otras propiedades. El CS comercial generalmente tiene un grado de desacetilación entre 70 y 95 %, y un peso molecular entre 50 a 2000 kDa (Weska et al., 2007).

El CS no solo es abundante y económico también ha sido comprobado como un buen adsorbente para metales pesados (Owlad et al., 2009), esta característica es atribuida su alta hidrofiliidad debido a una gran cantidad de grupos hidroxilo y grupos amino primarios con alta actividad como se observa en la Figura 4, que pueden servir como sitios de quelación, y una estructura flexible de la cadena polimérica (Chang & Chen, 2005; Desai et al., 2008; Owlad et al., 2009).

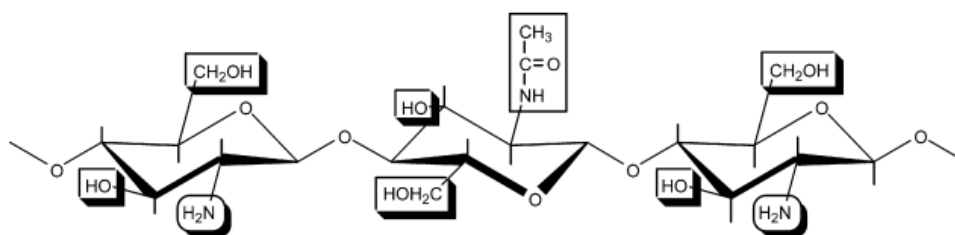


Figura 4 Ilustración de los posibles sitios de reacción en el quitosano. (Pillai et al., 2009)



El CS como adsorbente se ha utilizado en forma de nanopartículas, microesferas, films, hidrogeles y fibras (M. N. V. Ravi Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, & Dombll, 2004). Sin embargo, el mayor problema de su uso como adsorbente ha sido su pobre estabilidad química y mecánica, por lo que se ha estudiado la incorporación de materiales orgánicos e inorgánicos a la red polimérica con la finalidad de mejorar dichas propiedades (Bozorgpour et al., 2016a).

1.4.2 Fe_3O_4

Magnetita (Fe_3O_4) es un óxido de hierro común que posee una estructura cubica de espinela inversa. Los átomos de oxígeno forman una celda cubica centrada en las caras y los cationes de hierro ($\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$) ocupan los espacios intersticiales octaédricos y tetraédricos (Giraldo, Erto, & Moreno-Piraján, 2013; Niederberger & Pinna, 2009; Rahman, Mohapatra, & Ahmad, 2012; S. Sun & Zeng, 2002).

Las partículas magnéticas a escala nano y micro constituyen una poderosa herramienta para procesos de separación (Vanegas, Vázquez, Moscoso, & Cruzat, 2015), debido a su gran área superficial (Jing Hu et al., 2005) y un elevado número de sitios activos en la superficie (Shalaby, Fikrt, Mohamed, & El Kady, 2014), principalmente el Fe (II) que ha sido comprobado como reductor de Cr (VI) a Cr (III) (Parsons, Hernandez, Gonzalez, & Gardea-Torresdey, 2014) y grupos hidroxilo que le confieren una característica anfótera (Giraldo et al., 2013), además, poseen una alta biocompatibilidad y comportamiento superparamagnético (Rahman et al., 2012).

El Fe_3O_4 tiende a agregarse debido a una fuerte atracción magnética entre las partículas, reduciendo su reactividad, para prevenir esta aglomeración se han utilizado varios estabilizantes, incluyendo ácidos carboxílicos y polímeros (Shalaby et al., 2014).

1.5 *Electrospinning* o Electrohilado

El *electrospinning* es una técnica de bajo costo, relativamente sencilla y altamente versátil, la cual permite fabricar fibras continuas a micro y nano escala (Macagnano, Zampetti, & Kny, 2015) a partir de soluciones de polímeros puros, mezclas poliméricas o composites poliméricos (estos sistemas generalmente involucran la incorporación de nanomateriales), ya que, mientras uno de los materiales sea capaz de ser electrohilado el sistema entero producirá fibras (Laudenslager & Sigmund, 2012).

Un aparato típico de electrohilado consiste en una fuente de alimentación de alta tensión, una bomba de jeringa, una aguja, y un colector conductivo, como se ilustra en la Figura 5 (Mercante et al., 2017).

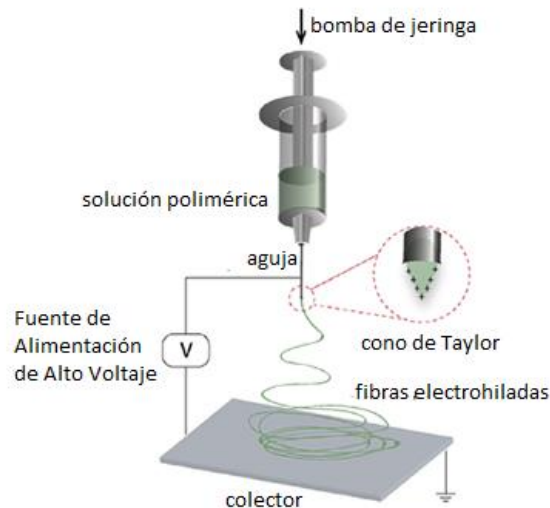


Figura 5 Esquema de un aparato típico de electrospinning. (Mercante et al., 2017)

Durante el proceso, un campo eléctrico de alto voltaje, es aplicado a la solución polimérica, la repulsión entre las cargas en la superficie de la gota formada en la punta de la aguja compite con la tensión superficial, misma que estabiliza la gota (Figura 6a). Una vez alcanzada la condición crítica en la cual las cargas de repulsión dominan, la gota se estira hasta tener forma cónica conocida como el cono de Taylor (Figura 6b). Al seguir incrementando la intensidad del campo eléctrico un chorro es estirado desde la aguja a flujo constante (Figura 6c). Antes de llegar al colector, el chorro se evapora o solidifica, y es recogido en forma de pequeñas fibras en el colector (Macagnano et al., 2015).

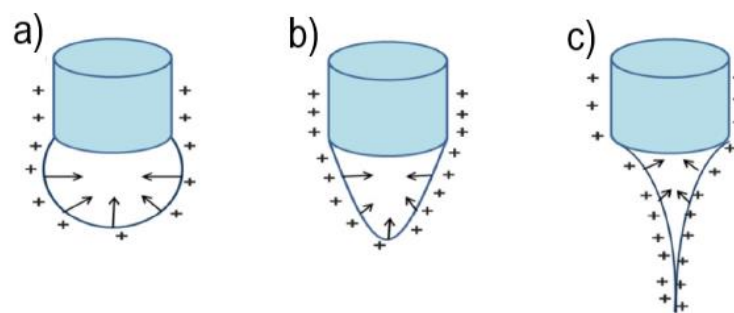


Figura 6 a) Efecto del voltaje en la superficie de la gota, b) formación del cono de Taylor y c) estiramiento de la solución polimérica por acción del campo eléctrico. (A. Haider, Haider, & Kang, 2018)

1.5.1 Parámetros que afectan el proceso de electrospinning

1.5.1.1 Parámetros de la solución

Peso molecular, Concentración y Viscosidad. El peso molecular tiene un efecto significativo en las propiedades reológicas de la solución polimérica como la viscosidad



(Bhardwaj & Kundu, 2010). Por otro lado, la viscosidad de la solución polimérica varía conjuntamente con la concentración.

Una concentración crítica es necesaria para obtener fibras por *electrospinning* (Sun, K.; Li, 2011), a concentraciones muy bajas no se puede estabilizar el chorro lo que conlleva a la formación de *beads* (perlas o aglomeraciones de polímero en el colector) (Rogina, 2014). Por otro lado, concentraciones muy elevadas pueden obstaculizar el flujo a través de la aguja debido a que la solución polimérica se seca y tapa la aguja (A. Haider et al., 2018).

Tensión superficial. Ligada más a la naturaleza del solvente que al polímero. Dependiendo de las interacciones solvente-polímero y la cantidad de solvente la tensión superficial de la solución polimérica puede variar (Rogina, 2014). Al disminuir la tensión superficial permite utilizar campos eléctricos más bajos durante el proceso (Bhardwaj & Kundu, 2010).

Conductividad. La conductividad de la solución esta principalmente determinada por el tipo de polímero, solvente utilizado y la disponibilidad de sales ionizables (Bhardwaj & Kundu, 2010). En soluciones con baja conductividad, la superficie de la gota no tendrá carga suficiente para formar el cono de Taylor, por lo tanto no se producirá el hilado (A. Haider et al., 2018). Muchos estudios de sistemas polímero-solvente han demostrado que al incrementar la conductividad se incrementa la homogeneidad de las fibras (Rogina, 2014).

1.5.1.2 Parámetros operacionales.

Flujo. El flujo de la solución polimérica en la jeringa es un parámetro importante, un flujo óptimo es necesario para que exista un balance entre la solución polimérica saliente y la sustitución de esta con una nueva mientras se forma el chorro (Bhardwaj & Kundu, 2010; A. Haider et al., 2018)(A. Haider et al., 2018). Si la velocidad de alimentación excede el valor crítico, la velocidad con la que se forma la gota en la punta de la aguja será mayor a la velocidad de formación del chorro, dando lugar a la inestabilidad del chorro y la formación de *beads*. (Bertea, Manea, Popa, & Bertea, 2017).

Voltaje aplicado. Aplicar el correcto voltaje es la clave para un proceso exitoso (Mercante et al., 2017), porque influye directamente en la dinámica del chorro y en la morfología de las fibras (Bertea et al., 2017). Si un campo eléctrico muy bajo es aplicado el chorro no se podrá estabilizar (Mercante et al., 2017). Su grado de significancia varía con las propiedades de la solución polimérica y con la distancia de la aguja hacia el colector (Bertea et al., 2017).



Distancia de trabajo. Es la distancia entre la punta de la aguja y el colector (Mercante et al., 2017). Si la distancia es muy pequeña, la fibra no tendrá suficiente tiempo para solidificar antes de que llegue al colector, mientras que si la distancia es muy grande se obtienen fibras con *beads* y defectos en la superficie (Bertea et al., 2017). Generalmente solventes volátiles requieren menores distancias (Rogina, 2014).

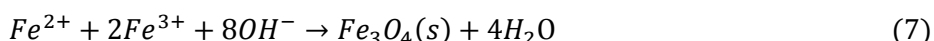
2. METODOLOGIA

2.1 Área de estudio

La fase experimental de este estudio que involucró la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 y experimentos de adsorción de Cr (VI) se llevó a cabo en el Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca, mientras que la fabricación de las fibras poliméricas se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Sanitaria adscrito a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Cuenca. Los ensayos de caracterización de morfología, grupos funcionales y propiedades térmicas de las fibras poliméricas se desarrollaron, respectivamente, en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Universidad de Concepción en Chile, el Laboratorio de Análisis Instrumental y el Laboratorio de Humidificación pertenecientes a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Cuenca.

2.2 Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4

Las nanopartículas (NPs) de Fe_3O_4 se sintetizaron por el método de co-precipitación química de sales mixtas férricas y ferrosas en una solución amoniacal, para lo cual se siguió el procedimiento reportando anteriormente (Vanegas et al., 2015). Se preparó una solución de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 0,64M y otra de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 1,28M en agua desionizada, se tomaron 12,25 mL de cada solución, se mezclaron y cargaron en una bureta de 25 ml. Se preparó 250 mL de solución al 1,5M de NH_4OH y se colocó en un vaso de precipitados de 1000 mL. La mezcla de sales de hierro se adicionó gota a gota sobre la solución amoniacal, en presencia de un flujo de nitrógeno constante, bajo agitación magnética (800 rpm) y a 30 °C. Se espera la siguiente reacción de precipitación:



Las NPs se lavaron cuatro veces con agua desionizada, sedimentándolas bajo la acción de un campo magnético externo y retirando el sobrenadante. Posteriormente fueron secadas en una estufa de vacío a 60°C por 12 h.

2.3 Caracterización de NPs

Las NPs obtenidas fueron caracterizadas por Microscopia Electrónica de Transmisión (JEOL/JEM 1200 EX II) con la finalidad de determinar su forma y tamaño. En este análisis un haz de electrones de alta energía atraviesa pequeñas partículas para luego construir una imagen a partir de los electrones difractados. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. Además, el análisis de Difracción de Electrones (EDX) da a conocer

detalles de la estructura en cuestión, ya sea amorfa o cristalina (Olmos, 2018). Las nanopartículas dispersadas fueron colocadas en una grilla de cobre.

2.4 Preparación de soluciones poliméricas

Las soluciones poliméricas se prepararon a partir de un quitosano (CS) comercial de 85% de grado de desacetilación. Según la concentración a preparar, se pesó una determinada cantidad de polímero sobre papel aluminio en una balanza analítica Sartorius Entris, luego este fue solubilizado en 20 mL ácido acético al 80% v/v bajo agitación magnética (800 rpm) durante 4 horas.

La adición de NPs de Fe_3O_4 se realizó una vez disuelto completamente el quitosano. Las NPs fueron pesadas y dispersadas en 1 mL de agua desionizada en un Sonicador Branson 2800 durante 3 horas y posteriormente se mezclaron con la solución polimérica. Finalmente se sometió la nueva solución a baño ultrasónico por 1 hora.

2.5 Síntesis de fibras de CS

2.5.1 Determinación de parámetros operacionales.

Las fibras se fabricaron a partir de soluciones de CS en el equipo de Electrospinning Tong Li TL-01. Para establecer parámetros operacionales se estudiaron las variables de voltaje aplicado, flujo y distancia de la aguja al colector. Se variaron los parámetros hasta encontrar la combinación que forme de un chorro uniforme desde la punta de la aguja hasta el colector y con la menor presencia de gotas. De esta manera se evaluaron voltajes de 12, 16 y 20 kV, flujos de 0,3 y 0,5 mL/h, y distancias de trabajo de 12, 10 y 5 cm.

2.5.2 Optimización del proceso de electrohilado

Una vez establecidos los parámetros operacionales se estableció un diseño de experimentos en función de la concentración de la solución polimérica y la concentración de NPs adicionadas por peso de quitosano.

Tabla 1 Diseño Experimental para el proceso de Electrohilado

Parámetros		Valor	
Concentración del polímero	4% p/v	-----	3% p/v
Concentración del NPs*	2% p/p	1% p/p	0% p/p

*Concentración de NPs por peso de quitosano

En cada experimento de electrohilado jeringas plásticas de 20 mL se cargaron con 10 mL de la solución polimérica, se utilizó una aguja capilar gauge 22 (0,7 mm de diámetro interno). El material se depositó en un colector de tambor rotatorio (1000rpm) cubierto de papel aluminio. Posteriormente, con la finalidad de remover restos de solvente de las fibras,

estas se secaron durante 3 h en una estufa de vacío. En total se realizaron seis experimentos (Tabla 2).

Tabla 2 Plan de Experimentos

No. de Experimento	C. Polímero	C. NPs
1	3%	0%
2	4%	0%
3	3%	1%
4	4%	1%
5	3%	2%
6	4%	2%

2.6 Caracterización de fibras de CS

La morfología superficial de las microfibras se caracterizó por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), en un equipo ETEC Autoscan. Esta técnica consiste en barrer un haz de electrones sobre un área en concreto mientras en el monitor se visualiza la información en función de los detectores disponibles. Para la aplicación de la técnica SEM, es necesario que la muestra sea conductora. En caso de no serlo se somete la muestra a un pre tratamiento que consiste en recubrir a la muestra con un material conductor (generalmente oro) nuestro caso se utilizó la información proporcionada por el detector de electrones secundarios, mediante el cual se obtiene una imagen tridimensional a detalle de la morfología superficial de materiales hasta escalas nanométricas (Merchante, 2016).

Los grupos funcionales que actúan como potenciales sitios activos durante el proceso de adsorción, están presentes en la superficie de las fibras, y se caracterizaron por Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), en un equipo Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™5. En estos análisis se obtienen espectros IR en forma de absorbancia con picos característicos que representan a los grupos funcionales presentes en la muestra.

Con la finalidad de estudiar la influencia de la NPs en ciertas propiedades térmicas, se llevaron a cabo experimentos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un equipo METTLER TOLEDO DSC 1 STARe System. Las fibras se analizaron de un rango de temperatura de 25-370 °C, con un incremento de temperatura de 10°C/min.



2.7 Estudio de Adsorción de Cr (VI)

La adsorción de los iones de Cr (VI) se llevó a cabo en un sistema batch, en frascos Erlenmeyer de 250 mL se colocaron 5 mg de adsorbente en 20 mL de solución acuosa de Cr (VI) (0,25 mg de adsorbente/L de solución), y se colocaron en un shaker Thermo Scientific Max Q 4330 a 150 rpm, posteriormente el adsorbente fue separado de la solución mediante filtración simple. Las soluciones crómicas se prepararon en agua desionizada a partir de $K_2Cr_2O_7$ de grado analítico suministrado por Merck. La concentración inicial y final (posterior a la adsorción) de iones metálicos en solución fue determinada por espectrometría UV-visible.

2.7.1 Determinación colorimétrica de Cr (VI).

El Cr (VI), disuelto, en ausencia de cantidades interferentes de sustancias como molibdeno, vanadio y mercurio, se determina colorimétricamente por reacción con difenilcarbazida en solución ácida. Se produce un complejo de color rojo violeta, y su absorbancia se mide por espectrofotometría UV-VIS (USEPA, 1992).

Para cuantificar Cr (VI) fue necesaria la construcción de una curva de calibración de soluciones estándar. Se preparó una solución patrón de 250 mg/L Cr (VI), alícuotas de esta solución se diluyeron en agua desionizada para preparar soluciones estándar de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 20 y 30 mg/L Cr (VI).

Se tomaron 10 mL de cada solución estándar, su pH se ajustó a 2 ± 0.5 y se adicionaron 2 mL del acomplejante (250 mg 1,5-Difenilcarbazida/50 mL de acetona), se dejó reposar por al menos 5 minutos hasta formación de coloración rojo violeta y las muestras se leyeron a una longitud de onda de 542 nm en un Espectrofotómetro UV-visible Thermo Scientific™ GENESYS™ 10S. La medición, análisis y visualización de resultados se realizó mediante el software Thermo Scientific™ VISIONlite™.

Las soluciones provenientes de los experimentos de adsorción se trataron de la misma manera que las soluciones estándar y se midieron empleando la curva obtenida.

La capacidad de sorción de Cr (VI) fue determinada de la siguiente manera:

$$Q = \frac{(C_0 - C_f) V}{M} \quad (8)$$

Donde Q es la cantidad adsorbida (mg/g), C_0 y C_f es la concentración inicial y final de iones metálicos (mg/L), respectivamente, V es el volumen de la solución acuosa (L) y M es la cantidad de adsorbente (g) utilizado (Bozorgpour et al., 2016a). El porcentaje de remoción de Cr (VI) por adsorción se calculó con la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (9)$$

Donde C_0 es la concentración inicial (mg/L) y C_f es la concentración final (mg/L) (Burks et al., 2014).

En estos experimentos se determinó el efecto del pH, tiempo de contacto, concentración inicial de adsorbato, dosificación de adsorbente y temperatura, en el proceso de remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas. Todos los ensayos se realizaron por duplicado y se trabajó con los valores medios.

2.7.2 Efecto el pH.

En valores de pH 2 y 3 se da una mejor adsorción de iones de Cr(VI) según algunos autores (Beheshti et al., 2016; Etemadi et al., 2017; Koushkbaghi, Jafari, Rabiei, Irani, & Aliabadi, 2016; Li et al., 2015), además, se evaluó la adsorción en pH 4 para observar una mejor tendencia. Se empleó NaOH al 1 M y HCl al 1 M para ajustar el pH de las soluciones. Estos experimentos se llevaron a cabo en soluciones acuosas de 5mg/L Cr (VI), este valor se tomó a partir de la concentración máxima reportada de 4,3 mg/L de Cr (VI), en un estudio de una curtiembre de la ciudad de Cuenca (Morocho, 2017), con un tiempo de contacto de 3 minutos y una temperatura de 25 °C

Tabla 3 Plan de experimentos para evaluar el efecto del pH

Constantes	Valor	Variable	Valor
Concentración inicial	5mg/L Cr (VI)		2
Tiempo de contacto	3 min	pH	3
Temperatura	25 °C		4

2.7.3 Efecto del tiempo de contacto.

Para estas pruebas se emplearon valores de concentración de 5mg/L Cr (VI), pH 3 y temperatura de 25°C. Mientras que el tiempo de contacto vario de 0-11 minutos.

Tabla 4 Plan de experimentos para evaluar el efecto del Tiempo de Contacto

Constantes	Valor	Variable	Valor
pH	3		1 min
			3 min
Concentración inicial	5 mg/L Cr (VI)	Tiempo de contacto	5 min
			7 min
Temperatura	25 °C		9 min
			11 min

2.7.4 Efecto de la concentración inicial.

Para evaluar el efecto de este parámetro los experimentos se realizaron a pH 3, en un tiempo de 9 min y temperatura de 25°C. La concentración inicial varió de 5-500 mg/L Cr (VI).

Tabla 5 Plan de experimentos para evaluar el efecto de la Concentración Inicial

Constantes	Valor	Variable	Valor
pH	3		5 mg/L Cr (VI)
			10 mg/L Cr (VI)
Tiempo de contacto	9 min		20 mg/L Cr (VI)
		Concentración inicial	50 mg/L Cr (VI)
Temperatura	25 °C		100 mg/L Cr (VI)
			200 mg/L Cr (VI)
			500 mg/L Cr (VI)

2.7.5 Efecto de la dosificación de adsorbente.

De igual manera que en los experimentos anteriores, estos se llevaron a cabo a pH 3, en un tiempo de 9 minutos y temperatura de 25°C. La concentración de adsorbente varió de 0,25 a 1 mg/L, a diferencia de los demás experimentos en los que este fue una constante, mientras que la concentración inicial utilizada fue de 100 mg/L Cr (VI).

Tabla 6 Plan de experimentos para evaluar el efecto de la Dosificación de Adsorbente

Constantes	Valor	Variable	Valor
pH	3		0,25 mg/L
Concentración inicial	100 mg/L Cr (VI)	Concentración de	0,5 mg/L
Tiempo de contacto	9 min	adsorbente	0,75 mg/L
Temperatura	25 °C		1 mg/L

2.7.6 Efecto de la temperatura.

La influencia de este parámetro en la remoción de Cr (VI) fue el último en estudiarse, se realizaron experimentos a pH 3, concentración inicial de 5 mg/L Cr (VI), concentración de adsorbente de 0,25 mg/L y temperatura de 45 °C. En estos experimentos, a diferencia de los anteriores, el factor a analizar se mantuvo constante. El tiempo, sin embargo, fue el que vario de 0-11 minutos, esto con la finalidad de comparar con los experimentos obtenidos anteriormente a 25 °C.

2.8 Estudio de las isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción describen la interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

Los resultados obtenidos experimentalmente se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre en monocapa sobre una superficie homogénea y se expresa de la siguiente manera:

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_f}{1 + k_L C_f} \quad (10)$$

O en su forma lineal:

$$\frac{C_f}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_m} + \frac{1}{Q_m} \cdot C_f \quad (11)$$

Donde k_L (L/mg) es la constante de equilibrio de Langmuir que está relacionada con la afinidad de los sitios activos con el adsorbato y Q_m es la capacidad de monocapa referida a la cantidad de Cr (VI) que se necesita para ocupar a todos los sitios activos disponibles por unidad de masa de adsorbente.

La expresión de Freundlich es una ecuación basada en una adsorción sobre una superficie heterogénea, la cual está dada de la siguiente manera:

$$Q_e = k_F C_f^{(1/n)} \quad (12)$$

O en su forma lineal:

$$\text{Log}(Q_e) = \text{Log}(k_F) + \left(\frac{1}{n}\right) \log(C_f) \quad (13)$$

Donde k_f (mg/g) es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción y $1/n$ es un factor de heterogeneidad (Kera, Bhaumik, Pillay, Ray, & Maity, 2017).

2.9 Estudio de la cinética de adsorción.

Para identificar el mecanismo que rige la velocidad de adsorción se aplicaron dos modelos experimentales para evaluar los datos. Los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden se seleccionaron para evaluar la cinética de adsorción.

El modelo de pseudo primer orden considera la difusión como el paso que limita la velocidad de adsorción, y se expresa de la siguiente manera:

$$\text{Log}(Q_{e,exp} - Q_t) = \text{Log}Q_{e,cal} - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (14)$$

Donde k_1 es la constante de adsorción de pseudo primer orden, mientras que Q_t , $Q_{e,exp}$ y $Q_{e,cal}$ (mg/g) son la capacidad de adsorción a un tiempo t , la capacidad de adsorción en



equilibrio experimental y la capacidad de adsorción en equilibrio teórica; respectivamente. Mientras que el que el modelo de pseudo segundo orden asume la quimiosorción como paso limitante en la velocidad de adsorción y se expresa:

$$\frac{t}{Q_e} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right)t \quad (15)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de adsorción (g/mg min)(Debnath & Ghosh, 2008).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y caracterización de NPs

Una vez secadas las nanopartículas fueron recuperadas y pesadas, obteniéndose un peso promedio de nanopartículas de 1,71 g con un rendimiento del 95,21%. Estas partículas son de color negro y exhiben propiedades magnéticas. Se encuentran formando agregados que son fácilmente dispersados en etanol y agua.

En el análisis TEM se observó una muestra bien purificada de nanopartículas cuasi-esféricas de diámetro medio de 18 nm (Figura 7), con una dispersión del tamaño de partícula relativamente estrecha con valores mínimos y máximos de 10 y 26 nm (Figura 8), respectivamente.

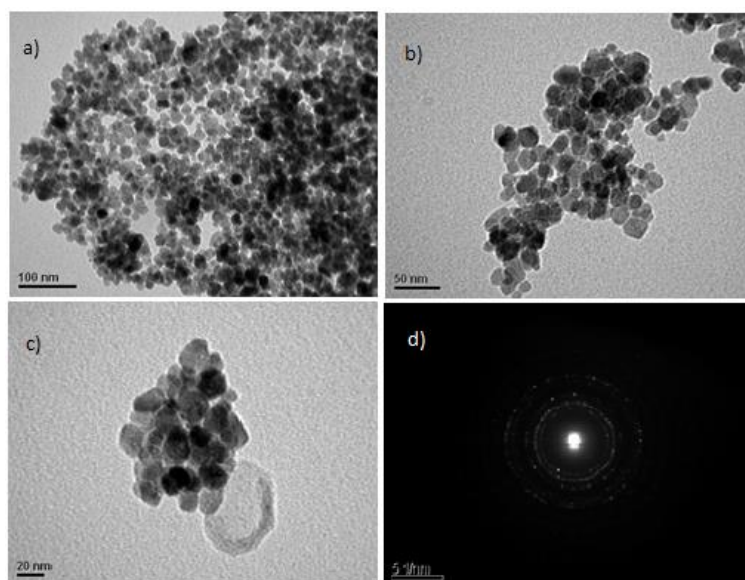


Figura 7 a), b) y c) Análisis TEM nanopartículas Fe_3O_4 . d) Análisis EDX nanopartículas de Fe_3O_4

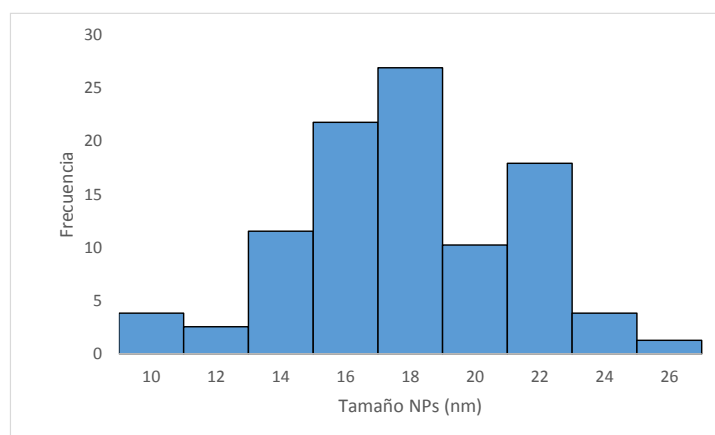


Figura 8 Histograma de dispersión de tamaños de NPs



Además, la difracción de electrones (Figura 7d) mostró que se trata de un material cristalino que probablemente corresponde a la fase Fe_3O_4 .

3.2 Síntesis de y caracterización de fibras

3.2.1 Determinación de parámetros operacionales

Para la determinación de estos parámetros se utilizó una solución control de quitosano al 3% p/v en solución acuosa de ácido acético al 80%. El primer parámetro en analizarse fue la distancia, para esto se fijó una distancia inicial de 12 cm y un flujo de 0,3 mL/h mientras se varió el voltaje (12, 16 y 20 kV), al no existir una respuesta favorable, se varió la distancia de la aguja al colector a 10 y 5 cm, dando esta última mejores resultados con voltajes de 16 y 20 kV. Sin embargo, debido a la presencia de gotas y la formación de chorros inestables, el flujo de 0,5 mL/h fue evaluado, con una distancia de 5 cm y con variación de voltaje de 16 y 20 kV, obteniéndose formación del chorro más estable a 16 kV. De esta manera quedaron establecidos los parámetros de voltaje 16 kV, flujo 0,5 mL/h y distancia de trabajo 5 cm.

Un sin número de combinaciones de distancia de la aguja al colector- voltaje aplicado han sido reportadas. En un estudio que involucró el análisis de la relación voltaje/distancia (kV/cm), se concluyó que en el rango de 3-4,5 kV/cm fibras uniformes y homogéneas podían formarse a partir de soluciones de quitosano en soluciones acuosas de ácido acético (Elsabee, Naguib, & Morsi, 2012). Lo cual es concordante con nuestro valor obtenido de 16 kV y una distancia de trabajo de 5 cm, resultando en un valor voltaje/distancia de 3,2 kV/cm. Sin embargo, otros autores han reportado la utilización de relaciones de voltaje/distancia de trabajo mucho menores empleadas en sistemas de diferentes solventes.

Los valores de flujo reportados en diversas investigaciones varían ampliamente (0,001-8 mL/h) (Homayoni, Ravandi, & Valizadeh, 2009; Sencadas et al., 2012), así como, su combinación con otros parámetros; por ejemplo, en soluciones poliméricas de quitosano puro preparadas en sistemas de solvente similares se utilizaron flujos de 0,001 mL/h (Homayoni et al., 2009) y otro mucho mayor de 0,8 mL/h (Cai et al., 2016b) para relaciones voltaje/distancia iguales; mientras que, para soluciones de quitosano puro preparadas en distintos solventes en los que se mantuvo la misma relación voltaje/distancia se empleó un flujo de 0,5 mL/h (S. Haider & Park, 2009; Razzaz, Ghorban, Hosayni, Irani, & Aliabadi, 2016).

Tabla 7 Experimentos para determinar parámetros óptimos para electrospinning.

Voltaje (kV)	Distancia (cm)	Flujo (mL/h)
12	12	0,3
16	12	0,3
20	12	0,3
12	10	0,3
16	10	0,3
20	10	0,3
12	5	0,5
16	5	0,5
20	5	0,5
16	5	0,5
20	5	0,5

3.2.2 Diseño experimental

Se consideraron los parámetros de concentración de solución polimérica y concentración de NPs, debido a la influencia que tiene el primero en la viscosidad, un parámetro mandatorio en el proceso; y el segundo por su influencia en la conductividad de la solución polimérica debido a sus propiedades dieléctricas (Iwauchi, 1971), el efecto de la carga de NPs en la morfología de las fibras, además, de la relación de esta con la mejora del proceso de remoción de Cr (VI). Los valores que se establecieron para estos dos parámetros están basados en estudios anteriores.

En torno al proceso de electrohilado soluciones de CS de concentración p/v al 7%(Geng, Kwon, & Jang, 2005; Ohkawa, Cha, Kim, Nishida, & Yamamoto, 2004), 4% (Bozorgpour et al., 2016b) y 3% p/v (De Vrieze, Westbroek, Van Camp, & Van Langenhove, 2007; S. Haider & Park, 2009) fueron empleadas para producir fibras uniformes y libres de defectos. Además, se ha reportado que al aumentar la viscosidad mejora la morfología de las fibras disminuyendo la formación de *beads*. (Bhardwaj & Kundu, 2010; Elsabee et al., 2012; Rogina, 2014)

El CS a pesar de ser soluble en muchos medios ácidos, solo se ha comprobado la efectividad del ácido acético y ácido trifluoroacético para producir fibras por electrohilado (A. Haider et al., 2018), siendo el uso del segundo descartado debido a su alta toxicidad y elevado costo. También, se ha determinado que una solución acuosa de ácido acético mayor a 30% es necesaria para la formación de fibras (K. Sun & Li, 2011), porque al

aumentar concentración de ácido acético hasta un 90% progresivamente decrece la tensión superficial en la solución de quitosano y a su vez se incrementa la densidad de carga del chorro sin efecto significativo en la viscosidad (Geng et al., 2005).

Además, Razzaz y col. (2016) estudiaron el efecto de la concentración de NPs de TiO_2 en fibras de CS en la remoción de Cu (II) y Pb (II) , obteniéndose un valor máximo de adsorción con una concentración de NPs de 2% por peso de polímero. Un resultado similar se reportó para la remoción de fosfato y nitrato, utilizando como adsorbente nanofibras y *beads* de CS con NPs de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Bozorgpour et al., 2016a).

A partir de la ejecución del diseño experimental se lograron obtener finas laminas poliméricas flexibles y fáciles de manipular, estas características fueron menores en las muestras a medida que aumento la carga NPs. Las láminas presentaron un tamaño aproximado de 6 x 18 cm. Además, las láminas producidas a partir de las soluciones poliméricas al 3% y 4% p/v tenían un peso promedio de 332,2 mg y 426,8 mg, respectivamente.

Tabla 8 Peso de las láminas poliméricas recuperadas del proceso de electrospinning

Experimento	Peso (mg)
CS3%	296
CS3%NP1%	379,2
CS3%NP2%	321,4
CS4%	437,3
CS4%NP1%	423,7
CS4%NP2%	419,3

Con la finalidad de determinar el mejor experimento se analizó tanto la morfología como su capacidad de remover Cr (VI) de soluciones acuosas.

3.2.3 Caracterización de las fibras

3.2.3.1 Análisis SEM

En la figura 9 se representa el análisis SEM de la muestra polimérica de CS puro en concentración al 3% p/v. Se puede observar la presencia de partículas de forma más o menos esférica de variados tamaños formando aglomerados de distintos tamaños que están unidos a la red polimérica mediante fibras cortas cuyo espesor está en el orden de los micrómetros. Algo similar se representa en la figura 10 correspondiente a la solución de quitosano al 3% p/v con NPs de Fe_3O_4 en concentración 1%, sin embargo, en este las aglomeraciones tienen tamaños relativamente similares pero más pequeños que los

obtenidos con la muestra anterior, existe un mayor número de fibras. Por otra parte, la figura 11 perteneciente a la solución de CS al 3% p/v con 2% p/p de concentración de NPs, muestra aglomeraciones de forma un tanto más alargadas en comparación con las imágenes analizadas anteriormente, aunque de tamaños más o menos similares formando una red interconectada, además, se visualiza una menor presencia de fibras comparas con las figuras 9 y 10.

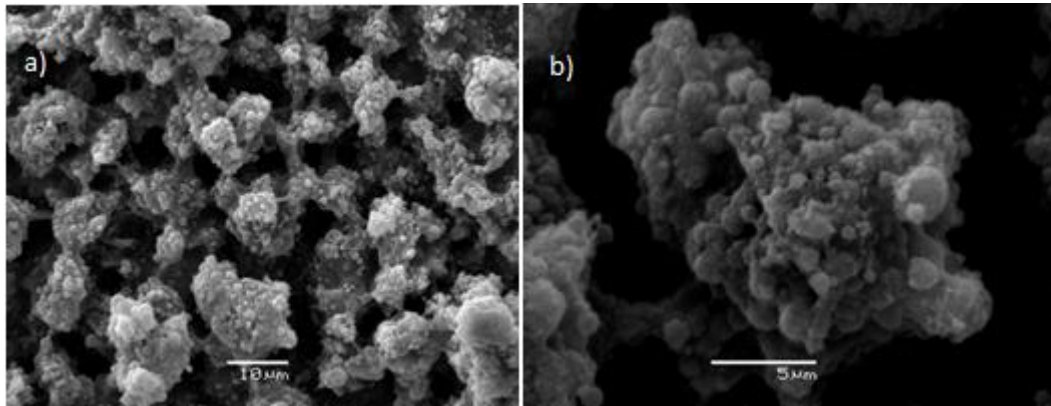


Figura 9 Análisis SEM muestra CS3%

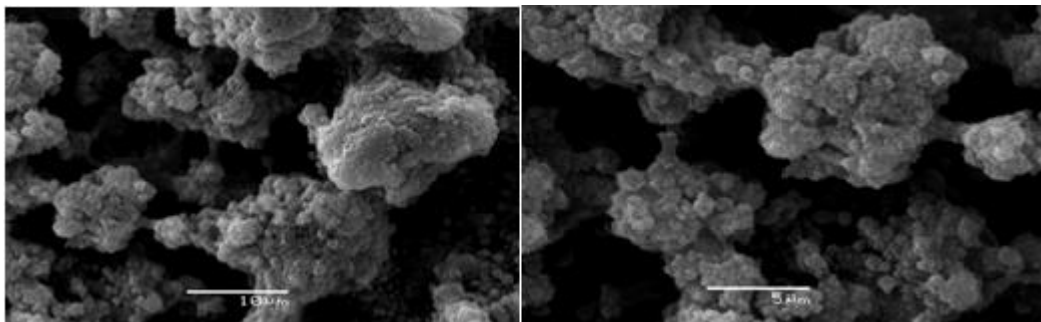


Figura 10 Análisis SEM muestra CS3%NP1%

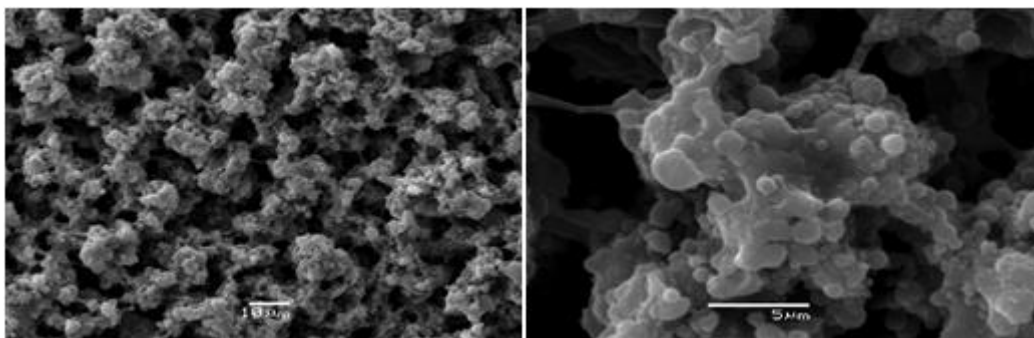


Figura 11 Análisis SEM muestra CS3%NP2%

La muestra obtenida por *electrospinning* de una solución de CS puro concentrada al 4% p/v, como se ve en la figura 12, presenta aglomeraciones muy irregulares tanto de tamaño

como de forma, tampoco, se puede observar la presencia de fibras. Por lo que se esperaba un comportamiento similar al agregar NPs de Fe_3O_4 .

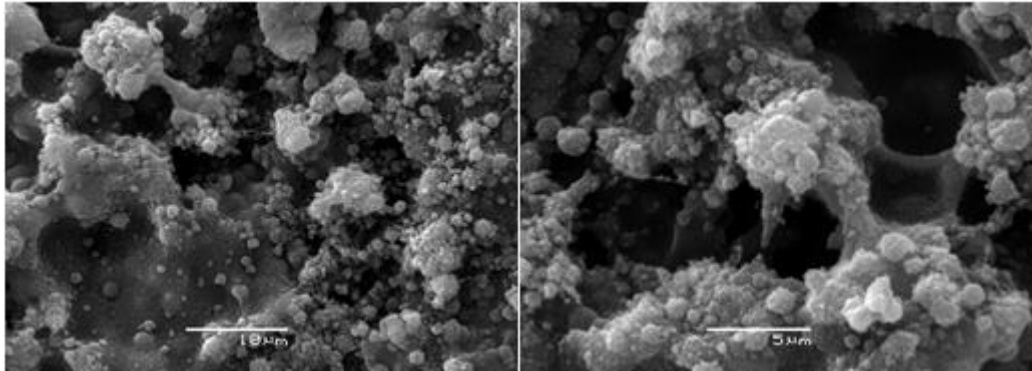


Figura 12 Análisis SEM muestra CS4%

Al aumentar la concentración de CS de 3 a 4% p/v no disminuyó la formación de partículas como se esperaba, al contrario, si comparamos las muestras obtenidas (Figura 9 y 12) la morfología cambió de una red entrelazada con presencia de aglomeraciones y fibras, a partículas y aglomeraciones de distintos tamaños y con una distribución espacial más aleatoria. Por otra parte, cuando se aumentó la concentración de nanopartículas en la solución polimérica hubo un efecto favorable, mejorando la estabilidad del proceso, lo que podría atribuirse a una mejora en la conductividad debido a la presencia de las NPs. Sin embargo, no se observó un cambio apreciable en la morfología.

Una explicación para los resultados estaría en los parámetros operacionales. A pesar de la amplia variedad de flujos utilizados en los distintos procesos de *electrospinning*, se ha concluido que el flujo tiene influencia en la formación de *beads* y el aumento del tamaño de las fibras durante el proceso de electrohilado, al aumentar se espera que se incremente el volumen de solución estirada desde la aguja y consecuentemente la fibra tenga menos tiempo para secarse (Sencadas et al., 2012). Sin embargo, podría no ser necesario un ajuste de este parámetro si al optimizar los valores de voltaje y distancia de trabajo, se mejora la calidad de las fibras.

Al parecer la distancia de trabajo 5cm resultó ser baja para lograr una evaporación completa del solvente, lo que derivó en la formación de aglomeraciones de partículas y con poca presencia de fibras. La disminución del tiempo de vuelo del chorro desde la punta de la aguja hasta el colector, pudo impedir la evaporación completa del solvente, lo que conllevó a que las fibras no estén completamente secas al momento de depositarse en el colector dando como resultado la formación de *beads* (Homayoni et al., 2009). En base a la relación voltaje/distancia de trabajo obtenida se puede establecer la combinación

adecuada, en la que se de formación de chorro y una completa evaporación de solvente; ya que se ha demostrado que una pequeña variación en la distancia puede variar significativamente la morfología de las fibras (Bertea et al., 2017).

El electrohilado de CS y otros polímeros naturales es un proceso complejo debido al comportamiento especial de la solución de este polímero, su naturaleza policatiónica, su elevado peso molecular y su amplia distribución de pesos moleculares. Es por esto que todos los factores involucrados en el proceso afectan su factibilidad para ser hilados y la calidad del producto obtenido (A. Haider et al., 2018; Sun, K.; Li, 2011).

En base a este análisis podemos decir que se dio un proceso de electrohilado incompleto o deficiente, sin embargo, se lograron obtener estructuras micrométricas altamente porosas que hacen posible su utilización como material adsorbente.

3.2.3.2 Análisis FTIR

En el espectro de CS puro (Figura 13) los picos prominentes están en 2871, 1535 y 1015 cm^{-1} . Estos picos corresponden a una absorción de la vibración de tensión del O-H (posiblemente debido a la presencia de agua), vibración de tensión de C-N, la vibración de flexión del enlace N-H de NH_2 y vibración de tensión de C=O de -NHCO- , respectivamente (Zuo et al., 2013). El espectro del adsorbente con carga de NPs de 1% (Figura 14) tiene los mismos picos sin embargo muestra perturbaciones a lo largo del espectro lo que podría explicarse por la presencia del óxido metálico.

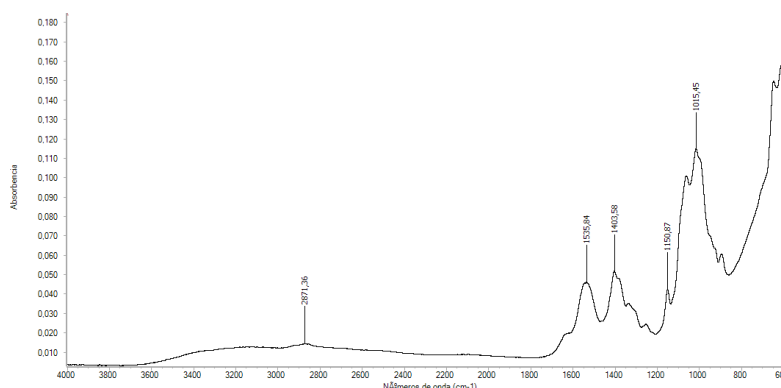


Figura 13 Espectro FTIR para adsorbente de quitosano puro

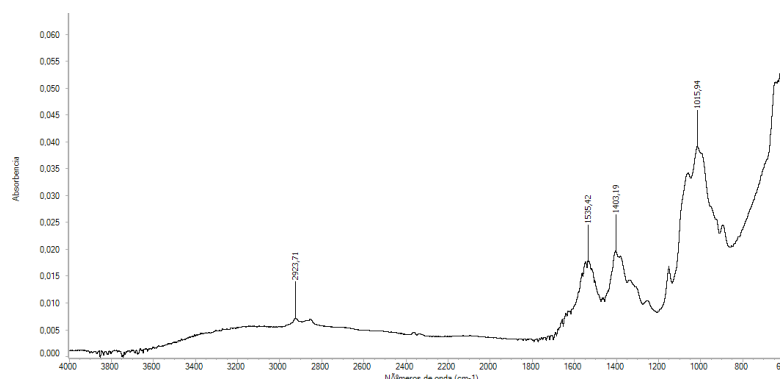


Figura 14 Espectro FTIR para adsorbente de quitosano con NPs al 1%

3.2.3.3 Análisis DSC

La Figura 15 muestra los termogramas de DSC para muestras obtenidas de quitosano puro al 3% con 0, 1 y 2 % en concentración de NPs, respectivamente. Los termogramas tienen un comportamiento similar presentando un pico endotérmico a temperaturas de 88,52; 85,26 y 79,19 °C, este pico puede ser atribuido a la eliminación de agua ligada (Pendekal & Tegginamat, 2012), indicando que estos compuestos difieren en su capacidad para sostener el agua y en la fuerza de la interacción agua-compuesto (Neto et al., 2005), siendo estas mayores para el quitosano puro.

En los termogramas también podemos observar un pico exotérmico relacionado con la degradación de los compuestos (Neto et al., 2005; Pendekal & Tegginamat, 2012), estos picos están situados a temperaturas de 290,94; 283,89 y 287,86 °C para las muestras de CS3%, CS3%NP1% y CS3%NP2%, respectivamente. Indicando una mayor estabilidad térmica para el quitosano puro, la cual decrece a medida que aumenta la concentración de NPs.

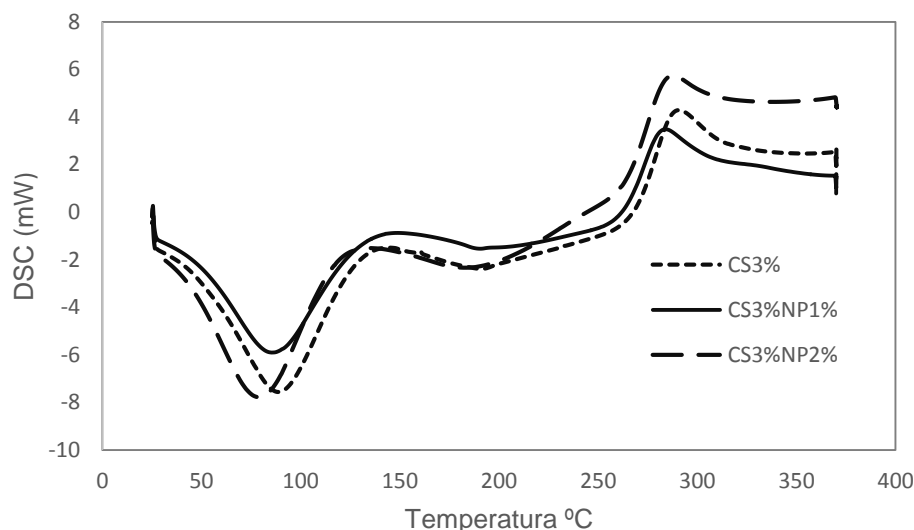


Figura 15 Termogramas de la muestra CS3%, CS3%NP1% y CS3%NP2%.

3.3 Estudio de la Adsorción de Cr (VI)

3.3.1 Determinación colorimétrica de Cr (VI)

A la muestra de 30 mg/L de Cr (VI), se le aplicó un barrido en el equipo de UV-Vis en el rango de 190 – 700 nm de longitud de onda para determinar el pico característico del complejo que normalmente se obtiene a los 540 nm (Figura 16). Sin embargo, se obtuvieron muchos picos a lo largo de todo el espectro, por lo que se aplicaron factores de dilución de 3 y 5 a la muestra correspondiente a valores de 10 y 6 mg/L de Cr (VI), para aplicar nuevos barridos.

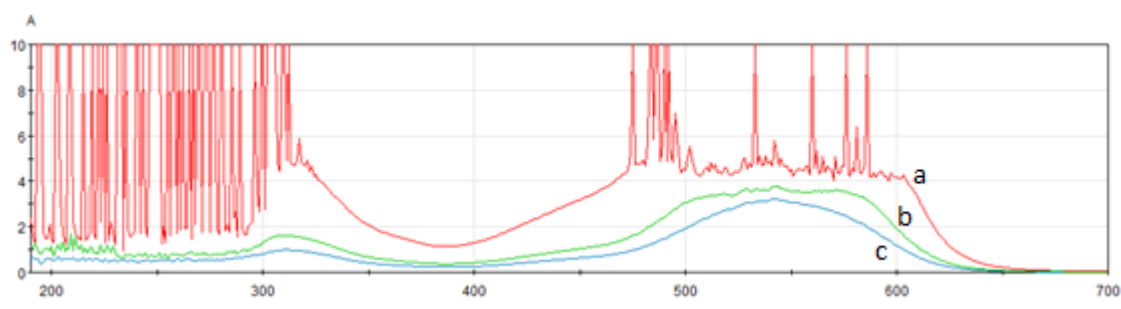


Figura 16 Barrido espectrofotométrico para determinar de soluciones de Cr (VI) de a) 30, b) 10 y c) 6 mg/L de Cr (VI)

Con estos nuevos barridos se pudo determinar que la absorbancia de este complejo puede ser medida a una longitud de onda de 542 nm, además que el pico formado en el espectro es característico hasta concentraciones de 6 mg/L de Cr (VI).

Con los resultados obtenidos, se elaboró la curva de calibración. Se prepararon soluciones de 0,05 a 6 mg/L de Cr (VI), se preparó las muestras con el procedimiento descrito

anteriormente y se midieron sus absorbancias a 542 nm. Obteniéndose una tendencia lineal entre 0,5 y 2 mg/L de Cr (VI), con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0,99997$ (Figura 17). Para trabajar con concentraciones mayores se requiere trabajar con factores de dilución.

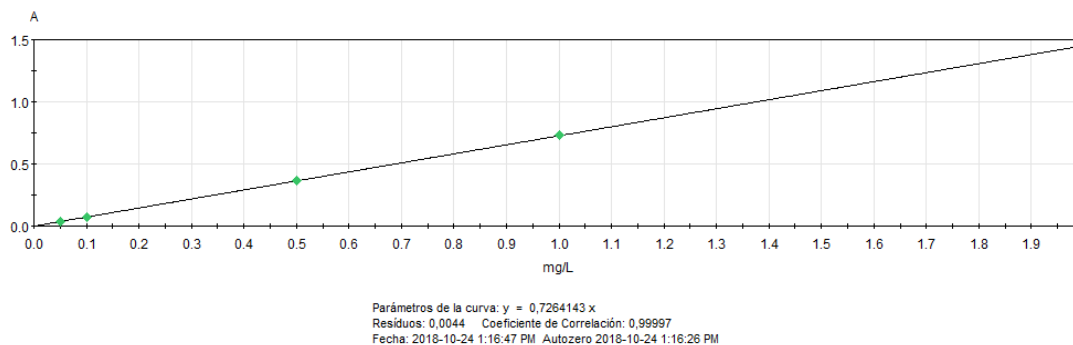


Figura 17 Curva de calibración para determinación colorimétrica de Cr (VI)

3.3.2 Experimentos de adsorción

3.3.2.1 Efecto del pH

Es uno de los parámetros más importantes a controlar en la remoción de metales de soluciones acuosas, debido a su influencia en la especiación del adsorbato (Marzouk et al., 2011). Además, influye en la disociación de los grupos funcionales activos (-OH, -COOH, -NH₂) (Miretzky & Cirelli, 2010), aumentando la disponibilidad de los puntos de enlace del adsorbente.

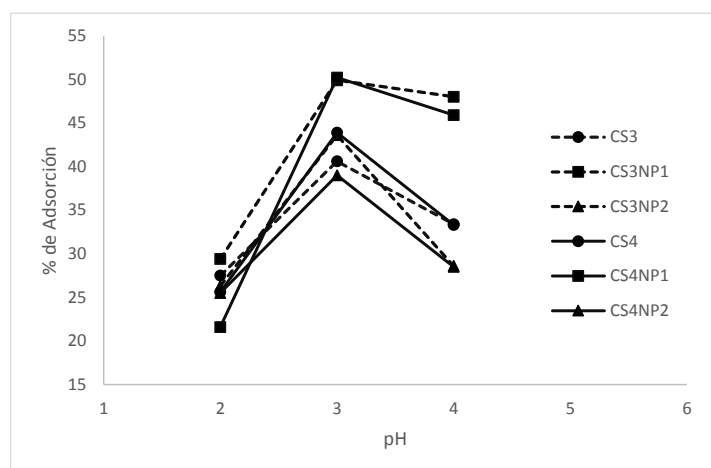


Figura 18 Efecto del pH en la remoción de Cr (VI)

Como se puede observar en la Figura 18, el mejor desempeño de los adsorbentes ocurre en pH 3, valor está por debajo de los puntos de carga cero que han sido reportados para

quitosano y Fe_3O_4 , pH 9,4 (Jung et al., 2013) y pH 7,3 (Obeid et al., 2013), respectivamente. En pH 3 la especie dominante es HCrO_4^- que debido a fuerzas electrostáticas puede ser adsorbido por los grupos funcionales cargados positivamente (Etemadi et al., 2017), debido a su baja energía libre de adsorción. El descenso de adsorción que ocurre al aumentar el pH a 4 se debe a un aumento en la concentración de los grupos OH^- , lo que conlleva a disminuir la protonación de los sitios activos (Yuan et al., 2009). Existen dos razones por las que la adsorción decae a pH 2. La primera es debido a la competencia que existe con los iones Cl^- (provenientes del HCl empleado para corregir el pH de las soluciones) que ocurre en mayor medida cuando la concentración de este ion es alta (pH bajos). La segunda es que alrededor y debajo este pH existe en el Cr (VI) como H_2CrO_4 el cual no puede reaccionar con los sitios activos positivamente cargados (Li et al., 2015).

3.3.2.2 Efecto del tiempo de contacto.

Entre el adsorbente y adsorbato, está ligado al tiempo de equilibrio. En la adsorción de metales, la retención es muy rápida al inicio y se da de una manera lineal, después se hace más lenta conforme se acerca al equilibrio, hasta que posteriormente se llega a una meseta en la cual ya no existe adsorción; está limitada por el número de sitios activos y en ciertos casos por la estabilidad del adsorbente (Villanueva, 2017).

En este estudio el equilibrio se vio limitado por la estabilidad del adsorbente, que en la mayoría de los casos llegó a un pico de adsorción a los 9 minutos como se representa en la Figura 19, y descendió a medida que aumentó el tiempo de contacto, a excepción de la muestra CS4%NP1% que presentó su pico de adsorción a los 5 min debido a una estabilidad menor que la presentada por los otros adsorbentes, este descenso puede atribuirse a la solubilización del quitosano en el medio acuoso ácido acompañado con la desorción del metal.

Tabla 9 Tabla resumen del porcentaje de remoción de Cr (VI) de las distintas muestras.

Tiempo(min)	% de Remoción					
	CS3%	CS3%NP1%	CS3%NP2%	CS4%	CS4%NP1%	CS4%NP2%
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	36,80	29,40	27,80	29,30	30,10	23,00
3	42,60	49,90	43,60	45,40	47,90	39,00
5	58,30	64,20	55,90	59,30	50,70	54,90
7	62,50	73,70	56,50	64,20	50,50	57,30
9	68,80	88,30	57,30	64,80	46,50	58,70
11	65,30	80,30	51,80	55,80	29,40	41,40

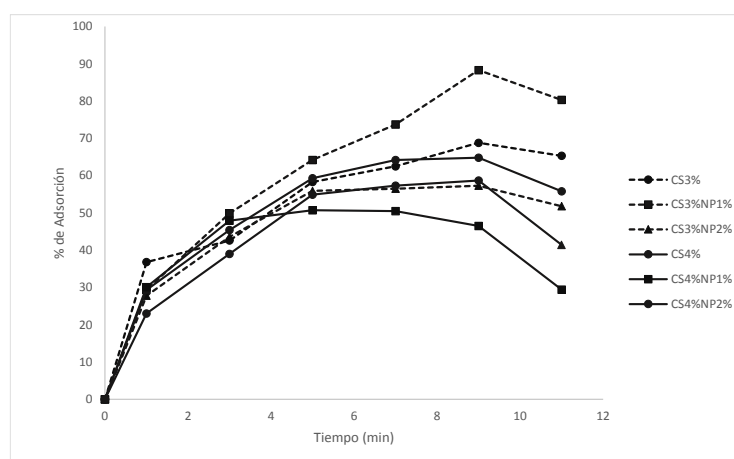


Figura 19 Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Cr (VI)

La muestra CS3%NP1% dio el mayor porcentaje de remoción de 88,3 % seguido de la muestra CS3% con una remoción de Cr (VI) de 68,8%, este mejor desempeño se puede atribuir a que poseen una mejor morfología, como ya se expuso anteriormente. Además, esta prueba nos permitió identificar al adsorbente con mejor rendimiento, el mismo que será utilizado en los experimentos de adsorción restantes.

También, se pudo determinar la influencia de la concentración de NPs con el proceso de adsorción. Este análisis se lo realizó únicamente con los adsorbentes obtenidos a partir de soluciones de quitosano al 3% p/v con distinta carga de NPs, debido a que las muestras obtenidas a partir de CS4% no tuvieron una estabilidad similar.

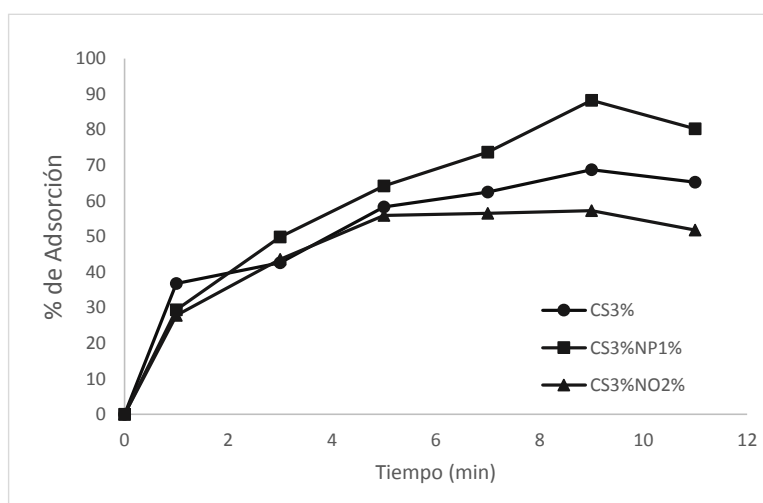


Figura 20 Efecto en la concentración de NPs en la remoción de Cr (VI)

Como se puede apreciar en la Figura 20, los adsorbentes fabricados a partir de solución polimérica de CS al 3% con diferentes cargas de NPs, se da un aumento en el porcentaje

de remoción de 68,8 a 88,3% cuando pasa de 0 a 1 % la concentración de NPs, por otro lado, al aumentar la carga a 2% el porcentaje de remoción desciende drásticamente a 57,3 %. El aumento de la capacidad de adsorción a concentración de NPs de 1% puede deberse a una buena dispersión de las nanopartículas en la solución de quitosano, resultando en un incremento de los sitios activos. Por otro lado, el descenso en la sorción al aumentar la concentración de NPs se puede atribuir a la aglomeración y coagulación de las nanopartículas en la matriz polimérica, disminuyendo los sitios activos (Bozorgpour et al., 2016b; Razzaz et al., 2016).

3.3.2.3 Efecto de la concentración inicial de Cr (VI).

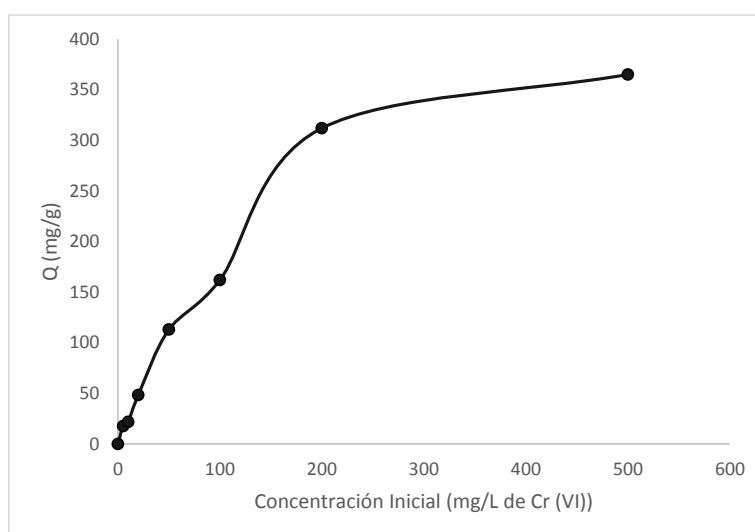


Figura 21 Efecto de la concentración inicial en la remoción de Cr (VI).

Al aumentar la concentración aumento la capacidad de captación de iones Cr (VI) por parte del adsorbente (Figura 21). Usualmente, una alta concentración inicial conlleva a un elevado número de colisiones entre las especies de Cr (VI) y el adsorbente, generando una fuerza motora que es capaz de sobrepasar todas las resistencias de transferencia de masa entre las fases sólidas y líquidas (Jung et al., 2013).

3.3.2.4 Efecto de la dosificación de adsorbente.

Como se muestra en la figura 22, se incrementó progresivamente la concentración de adsorbente de 0,25 a 1 mg/L, dando como resultado un aumento del porcentaje de remoción de Cr (VI) de 40,5 % a 85,75%. Esto se relaciona directamente con la superficie disponible para la adsorción y con la cantidad de sitios activos disponibles para que se dé el proceso (Gupta, Agarwal, & Saleh, 2011).

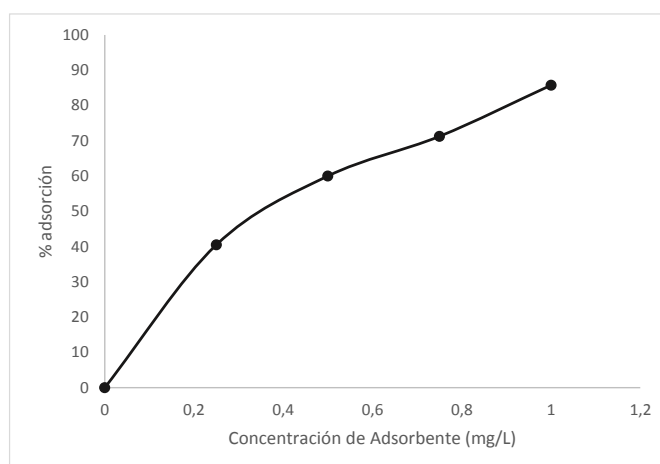


Figura 22 Efecto de la dosificación de adsorbente en la remoción de Cr (VI) para una concentración inicial de 100 mg/L de Cr (VI), pH 3 y tiempo de contacto de 9 min.

3.3.2.5 Efecto de la temperatura.

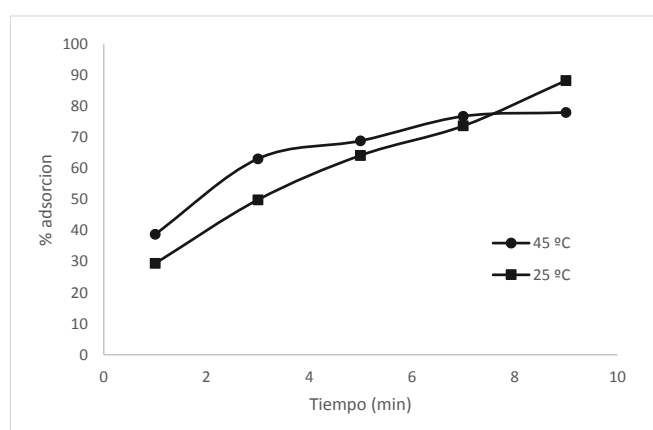


Figura 23 Efecto de la Temperatura en el porcentaje de remoción de (VI).

La adsorción de Cr (VI) se ve favorecida al aumentar la temperatura de 25 a 45 °C, esto se puede apreciar al comparar ambas curvas de adsorción (Figura 23), transcurridos los primeros 3 minutos la adsorción es mucho mayor a 45 °C, después la tendencia de la curva de adsorción cambia, indicando una disminución en el porcentaje de remoción, pero presentando aún un mayor porcentaje de adsorción a mayor temperatura, la cual decrece poco a poco hasta llegar al equilibrio con un porcentaje de remoción menor, esta disminución de adsorción se atribuye a una pérdida de estabilidad del adsorbente por efecto del aumento de temperatura. Aunque el proceso de adsorción generalmente es de naturaleza exotérmica, en algunos casos la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura debido al incremento de la difusividad iónica o a la activación de nuevos sitios en la superficie del adsorbente (Di Natale et al., 2015). El aumento de temperatura mejora la adsorción de Cr (VI) lo que indica que es un proceso endotérmico, este resultado es

comparable con resultados obtenidos en otras investigaciones (Beheshti et al., 2016; Etemadi et al., 2017; Habiba, Afifi, Salleh, & Ang, 2017).

3.3.3 Estudio de las Isotermas de adsorción

Los resultados obtenidos experimentalmente de la concentración de la solución en condiciones de equilibrio (concentración final) al evaluar la influencia de la concentración inicial de sorbato fueron ajustados a los modelos lineales de Langmuir (Figura 24) y Freundlich (Figura 25). Los valores de estos modelos se obtuvieron a partir del tratamiento de los datos experimentales, así como, su coeficiente de correlación R^2 .

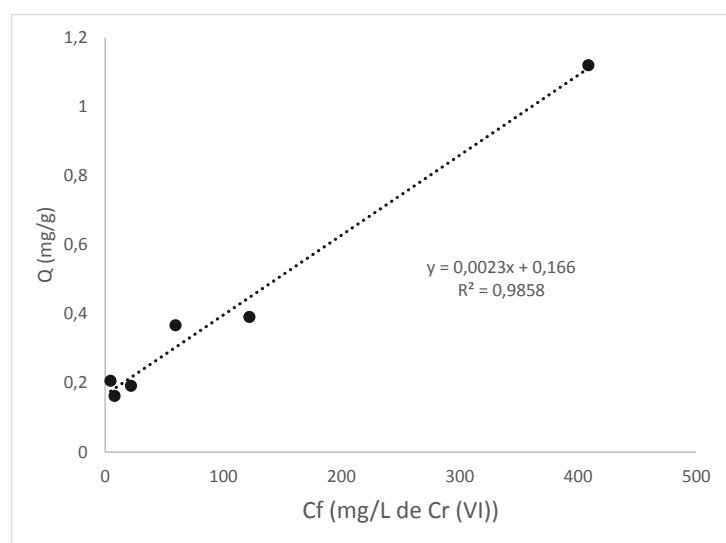


Figura 24 Gráfica de la expresión linear del modelo de isoterma de adsorción de Langmuir

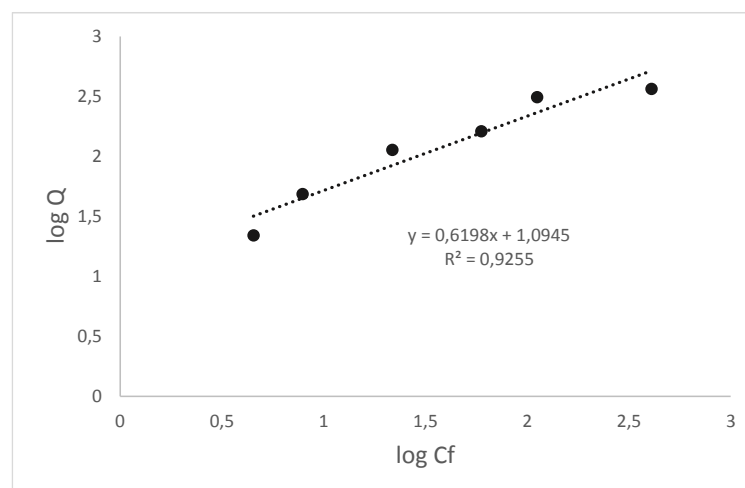


Figura 25 Gráfica de la expresión linear del modelo de isoterma de adsorción de Freundlich

Tabla 10 Parámetros isoterma de Langmuir e isoterma de Freundlich.

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
Q_{\max} (mg/g)	k_L (min ⁻¹)	R^2	k_F (mg/g)	n (min ⁻¹)	R^2
434,78	0,0138	0,9858	12,4308	1,6134	0,9255

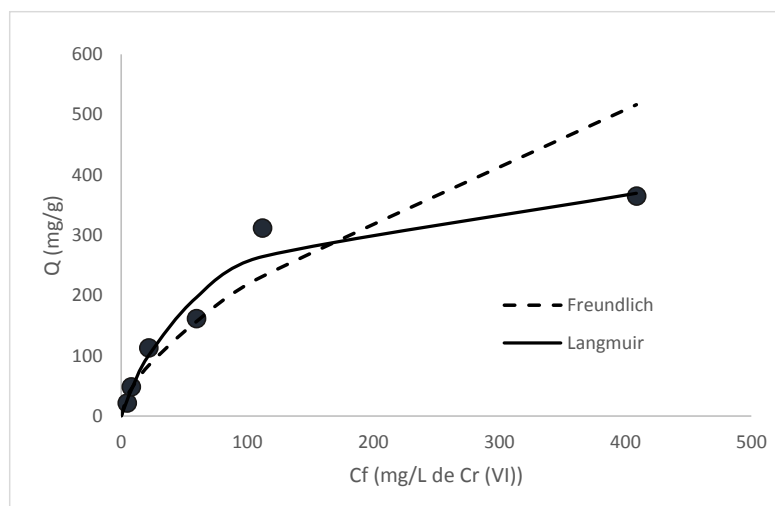


Figura 26 Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de Langmuir y Freundlich.

El análisis de estos datos nos indica que mejor se ajustan al modelo de la Isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,9858$), lo que se explicaría por una adsorción en monocapa en la cual los sitios activos son homogéneos desde una perspectiva energética. Esto se pudo comprobar mediante análisis FTIR de la muestra CS3%NP1% luego de remover Cr (VI), en el cual se observa una reducción de los picos del espectro (Figura 27), producto de la interacción de los iones metálicos con los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente.

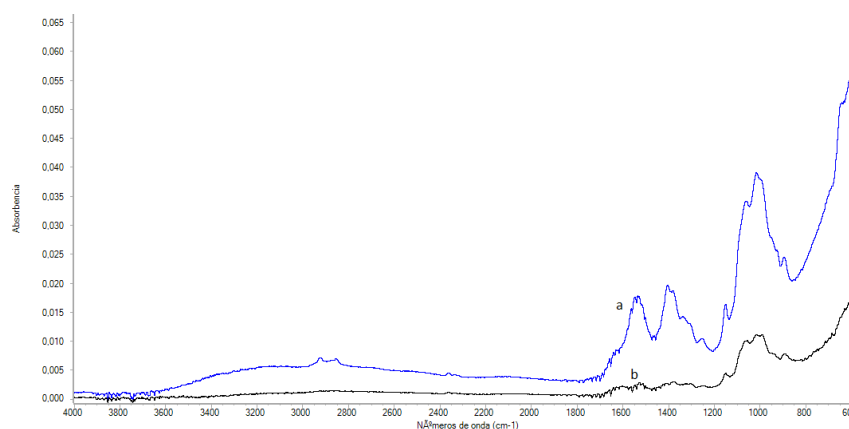


Figura 27 Espectro FTIR de una muestra CS3%NP1% antes (a) y después de remover Cr (VI)(b).

Además, este modelo permite calcular la capacidad máxima de adsorción de nuestro sorbente, obteniendo un valor de Q_{\max} de 434,78 mg/g, este valor es comparable e inclusive mayor en comparación con otros estudios de adsorbentes basados en polímeros y

nanopartículas metálicas para remover Cr (VI). Sin embargo, hay que tener en cuenta que valores de Q_{\max} obtenidos en otros estudios correspondientes a 521,7 (Etemadi et al., 2017) y 897,7 mg/g (Beheshti et al., 2016) se obtuvieron en tiempos de contacto de 30 y 90 min, mientras que el nuestro se obtuvo a tan solo 9 minutos. En la tabla presentamos algunos resultados reportados por otros estudios

Tabla 11 Comparación de capacidad máxima de adsorción de distintos adsorbentes de Cr (VI).

Adsorbente	Q_{\max} (mg/g)	Referencia
Resina de etilendiamina/quitosano/ Fe_3O_4	51.8	(X. Hu et al., 2011)
Nanofibras de quitosano	68	(Li et al., 2015)
Nanofibras de PPy-PANI/ Fe_3O_4	303	(Kera et al., 2017)
Nanofibras de quitosano/MWCNT/ Fe_3O_4	335,6	(Beheshti et al., 2016)
Nanocompuestos NH_2 -TEPA/ Fe_3O_4	370,37	(Zhao, Shen, Pan, Hu, & Xia, 2010)
Microestructuras quitosano/Fe_3O_4	434,78	Presente estudio.
Nanofibras de Cr^{6+} Pebax/quitosano/GO/APTES	521,7	(Etemadi et al., 2017)
Nanofibras de PET/PAN/GO/ Fe_3O_4	897.2	(Koushkbaghi et al., 2016)

3.3.4 Estudio de la Cinética de Adsorción

Se analizaron los datos obtenidos en los experimentos de tiempo de contacto, con la finalidad de determinar la cinética de adsorción. Las formas matemáticas lineales de los modelos de pseudo primer orden (Figura 28) y pseudo segundo orden (Figura 29) fueron graficados, para determinar el modelo que mejor se ajusta a los datos obtenidos, los parámetros cinéticos asociados se determinaron a partir de las pendientes y las intercepciones de las respectivas graficas lineales de las ecuaciones cinéticas.

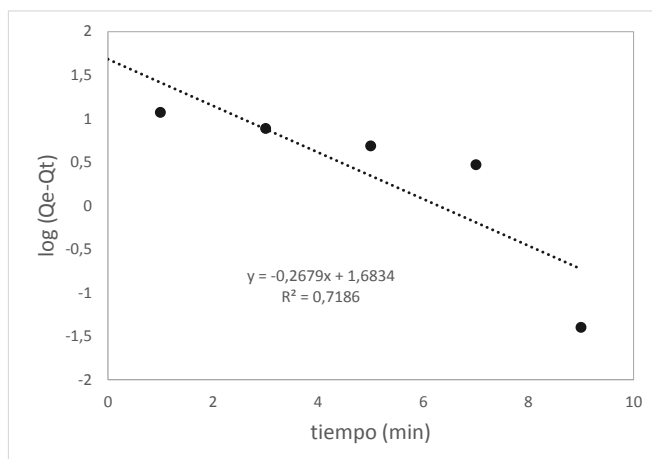


Figura 28 Gráfica de la expresión linear del modelo cinética de adsorción de pseudo primer orden

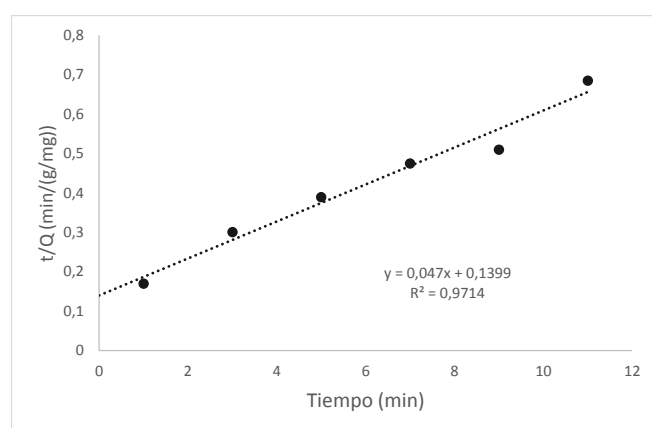


Figura 29 Gráfica de la expresión linear del modelo cinética de adsorción de pseudo segundo orden

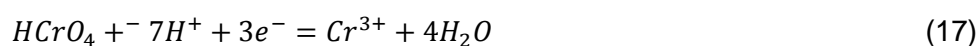
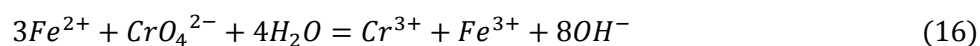
Los resultados mostraron que la cinética de adsorción de Cr (VI) está mejor descrita por el modelo de pseudo segundo orden ($R^2=0,9714$). Un buen ajuste a este modelo indica que la fuerza motora de la adsorción es proporcional al número de sitios libres de adsorción de Cr (VI) (Jung et al., 2013), mientras que la cinética de adsorción es controlada por quimiosorción (Burks et al., 2014), existiendo una significativa compartición o intercambio de electrones.

Tabla 12 Parámetros cinéticos de adsorción de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

Seudo Primer Orden			Seudo Segundo Orden		
q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (min ⁻¹)	R^2
48,24	0,617	0,7186	21,28	0,0158	0,9714



Esto concuerda con mecanismos que algunos autores han propuesto para explicar el proceso de adsorción de Cr (VI). Para esto se han descrito mecanismos de óxido-reducción tanto para Fe_3O_4 , como para quitosano, el primer mecanismo involucra la reacción del Cr (VI) con Fe (II) de la magnetita (J Hu et al., 2004) y el segundo una reacción de Cr (VI) al estar en contacto con los grupos dadores de electrones (hidroxilos y carboxilos) asociados a la superficie del óxido de hierro y a la cadena polimérica (Jung et al., 2013; Nakano et al., 2001), que se representan con las siguientes reacciones:



En ambos casos ocurre un intercambio iónico entre el Cr (III) y los grupos funcionales de los adsorbentes, con un subsecuente aumento en el pH de la solución producto de la liberación de iones hidroxilo (Sarin & Pant, 2006). Sin embargo, también se ha establecido que además de estos mecanismos se da conjuntamente una adsorción superficial de las especies aniónicas sobre la superficie del adsorbente (J Hu et al., 2004).



CONCLUSIONES

Se obtuvieron estructuras interconectadas a escala micrométrica de quitosano funcionalizadas con NPs de Fe_3O_4 , en las que coexisten fibras y *beads* de unos pocos micrómetros de tamaño

El método de co-precipitación química resultó ser un método fácil y rápido para obtener nanopartículas de Fe_3O_4 con un alto rendimiento (95,21%), obteniéndose en promedio 1,71g de NPs de color negro y con buenas propiedades magnéticas, además, exhibieron una alta pureza y un tamaño medio de 18 nm.

Los mejores parámetros para el proceso de *electrospinning* fueron: voltaje 16kV, distancia de la aguja al colector 5cm, flujo 0,5 mL/h, concentración de quitosano 3% p/v en solución acuosa de ácido acético al 80% v/v; concentración de NPs de 1% por peso de polímero. Además, el análisis de los resultados obtenidos nos permitió evaluar los parámetros que pueden ser mejorados para aumentar la calidad del producto obtenido.

Los mejores resultados de adsorción de Cr (VI) se dieron en condiciones de pH 3 y tiempo de contacto de 9 minutos, además, se determinó que el proceso de adsorción se ve favorecido al aumentar la concentración inicial de Cr (VI), la dosificación del adsorbente y la temperatura, sin embargo, al incrementar el valor este último factor decrece la estabilidad del adsorbente. Además, el estudio de las isothermas de adsorción fue fundamental para determinar el mecanismo de adsorción, el modelo que mejor se ajustó fue el de la isoterma de Langmuir con un índice de correlación $R^2=0,9858$, esto nos da información que la adsorción se da en monocapa sobre los sitios activos presentes en la superficie del adsorbente, además, fue posible calcular una capacidad máxima de adsorción de 434,78 mg/g, un valor bastante alto en comparación con otros sorbentes, si tenemos en cuenta que el tiempo de contacto fue muy bajo. Por otra parte, un análisis de la cinética de adsorción estableció que los resultados obtenidos se ajustan mejor al modelo de pseudo segundo orden con un índice de correlación $R^2=0,9714$, infiriendo que la quimiosorción es el mecanismo que controla el proceso, lo que implica la adsorción de las especies de Cr (VI) se da por reacciones de reducción a Cr (III) e intercambio iónico con los grupos funcionales del adsorbente, sin embargo, este mecanismo se da conjuntamente con la adsorción superficial por atracción electrostática de los iones metálicos, aunque esta última en menor medida.



RECOMENDACIONES

Es importante mantener una atmosfera inerte (nitrógeno) durante la síntesis y almacenamiento de las NPs de Fe_3O_4 , ya que estas son fácilmente oxidables debido a la presencia de iones Fe (II)

Se requiere desarrollar estudios similares que exploren otros factores como la variación de distancia de la aguja al colector, voltaje aplicado y flujo; que influyen la producción de fibras poliméricas por *electrospinning*. La obtención de mejores resultados permitirá una aplicación más eficiente.

Se recomienda investigar procesos para dar una mejor estabilidad de las fibras, esto permitiría estudiar su capacidad de adsorción real.

Se debería realizar estudios de adsorción de las fibras obtenidas frente a otros metales pesados y contaminantes presentes en solución acuosa, estos resultados establecerán la afinidad de las fibras para ciertos compuestos.



Referencias.

- Agrawal, A., Kumar, V., & Pandey, B. D. (2006). REMEDIATION OPTIONS FOR THE TREATMENT OF ELECTROPLATING AND LEATHER TANNING EFFLUENT CONTAINING CHROMIUM—A REVIEW. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 27(2), 99–130. <https://doi.org/10.1080/08827500600563319>
- Beheshti, H., Irani, M., Hosseini, L., Rahimi, A., & Aliabadi, M. (2016). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan/MWCNT/Fe₃O₄ composite nanofibers-batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, 284, 557–564. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.08.158>
- Bertea, A., Manea, L. R., Popa, A., & Bertea, A. (2017). The Influence of Process Parameters on the Characteristics of Electrospun 3D Nanostructures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 209(1), 012074. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/209/1/012074>
- Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
- Bozorgpour, F., Ramandi, H. F., Jafari, P., Samadi, S., Yazd, S. S., & Aliabadi, M. (2016a). Removal of nitrate and phosphate using chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ composite nanofibrous adsorbent: Comparison with chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 557–565. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.015>
- Bozorgpour, F., Ramandi, H. F., Jafari, P., Samadi, S., Yazd, S. S., & Aliabadi, M. (2016b). Removal of nitrate and phosphate using chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ composite nanofibrous adsorbent: Comparison with chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 557–565. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2016.09.015>
- Burks, T., Avila, M., Akhtar, F., Göthelid, M., Lansåker, P. C., Toprak, M. S., ... Uheida, A. (2014). Studies on the adsorption of chromium(VI) onto 3-Mercaptopropionic acid coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 425, 36–43. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2014.03.025>
- Cai, N., Li, C., Han, C., Luo, X., Shen, L., Xue, Y., & Yu, F. (2016a). Tailoring mechanical and antibacterial properties of chitosan/gelatin nanofiber membranes with Fe₃O₄ nanoparticles for potential wound dressing application. *Applied Surface Science*, 369,



- 492–500. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.02.053>
- Cai, N., Li, C., Han, C., Luo, X., Shen, L., Xue, Y., & Yu, F. (2016b). Tailoring mechanical and antibacterial properties of chitosan/gelatin nanofiber membranes with Fe₃O₄ nanoparticles for potential wound dressing application. *Applied Surface Science*, 369, 492–500. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.02.053>
- Carrington, N. A., Thomas, G. H., Rodman, D. L., Beach, D. B., & Xue, Z.-L. (2007). Optical determination of Cr(VI) using regenerable, functionalized sol–gel monoliths. *Analytica Chimica Acta*, 581(2), 232–240. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2006.08.032>
- Chang, Y.-C., & Chen, D.-H. (2005). Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2), 446–451. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.09.010>
- De Vrieze, S., Westbroek, P., Van Camp, T., & Van Langenhove, L. (2007). Electrospinning of chitosan nanofibrous structures: feasibility study. *Journal of Materials Science*, 42(19), 8029–8034. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1485-6>
- Debnath, S., & Ghosh, U. C. (2008). Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(1), 67–77. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2007.05.014>
- Desai, K., Kit, K., Li, J., & Zivanovic, S. (2008). Morphological and Surface Properties of Electrospun Chitosan Nanofibers. *Biomacromolecules*, 9(3), 1000–1006. <https://doi.org/10.1021/bm701017z>
- Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A., & Musmarra, D. (2015). Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 47–55. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.07.072>
- Elsabee, M. Z., Naguib, H. F., & Morsi, R. E. (2012). Chitosan based nanofibers, review. *Materials Science and Engineering: C*, 32(7), 1711–1726. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2012.05.009>
- Etemadi, M., Samadi, S., Yazd, S. S., Jafari, P., Yousefi, N., & Aliabadi, M. (2017). Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using Cr⁶⁺-imprinted Pebax/chitosan/GO/APTES nanofibrous adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 725–733. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2016.11.117>



- Fahim, N. F., Barsoum, B. N., Eid, A. E., & Khalil, M. S. (2006). Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 303–309.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.12.014>
- García Ríos, M. (2008). Biosorción de cadmio con raspo de uva. Aproximación a la monitorización del proceso mediante sensores químicos. Retrieved from <https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/5503#.XAmVwqHXCFU.mendeley>
- Garzon, J., & Gonzalez, L. (2012). *Adsorción de Cr (VI) utilizando carbón activado a partir de cascara de naranja*. Universidad de Cartagena.
- Geng, X., Kwon, O.-H., & Jang, J. (2005). Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, 26(27), 5427–5432.
<https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.01.066>
- Giraldo, L., Erto, A., & Moreno-Piraján, J. C. (2013). Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization. *Adsorption*, 19(2–4), 465–474. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9468-1>
- Glorias, F. (2014). *Remoción de cromo hexavalente utilizando un sistema de filtración con α -Alumina*. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Goswami, S., Bhat, S. C., & Ghosh, U. C. (2006). Crystalline Hydrous Ferric Oxide: An Adsorbent for Chromium(VI)-Contaminated Industrial Wastewater Treatment. *Water Environment Research*, 78(9), 986–993.
<https://doi.org/doi:10.2175/106143005X73604>
- Gupta, V. K., Agarwal, S., & Saleh, T. A. (2011). Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water Research*, 45(6), 2207–2212. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2011.01.012>
- Habiba, U., Afifi, A. M., Salleh, A., & Ang, B. C. (2017). Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr⁶⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 322, 182–194.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.06.028>
- Haider, A., Haider, S., & Kang, I.-K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165–1188.
<https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2015.11.015>



- Haider, S., & Park, S.-Y. (2009). Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution. *Journal of Membrane Science*, 328(1–2), 90–96. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.11.046>
- Homayoni, H., Ravandi, S. A. H., & Valizadeh, M. (2009). Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 656–661. <https://doi.org/10.1016/J.CARPOL.2009.02.008>
- Hu, J., Chen, G., & Lo, I. M. C. (2005). Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39(18), 4528–4536. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.05.051>
- Hu, J., Lo, I. M. C., & Chen, G. (2004). Removal of Cr(VI) by magnetite. *Water Science and Technology*, 50(12), 139 LP-146. Retrieved from <http://wst.iwaponline.com/content/50/12/139.abstract>
- Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., Bao, Z., ... Long, F. (2011). Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 306–314. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.09.034>
- Imai, A., & Gloyna, E. F. (1990). Effects of pH and oxidation state of chromium on the behavior of chromium in the activated sludge process. *Water Research*, 24(9), 1143–1150. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90178-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90178-9)
- Iwauchi, K. (1971). Dielectric Properties of Fine Particles of Fe_3O_4 and Some Ferrites. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(11), 1520–1528. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.1520>
- Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S.-J., Oh, J., ... Yoon, Y. (2013). Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 106, 63–71. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2012.12.028>
- Kera, N. H., Bhaumik, M., Pillay, K., Ray, S. S., & Maity, A. (2017). Selective removal of toxic Cr(VI) from aqueous solution by adsorption combined with reduction at a magnetic nanocomposite surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 503, 214–228. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2017.05.018>
- Koushkbaghi, S., Jafari, P., Rabiei, J., Irani, M., & Aliabadi, M. (2016). Fabrication of



- PET/PAN/GO/Fe₃O₄ nanofibrous membrane for the removal of Pb(II) and Cr(VI) ions. *Chemical Engineering Journal*, 301, 42–50.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.04.076>
- Lagos, L. (2016). *Bioadsorción de cromo con borra de cafe en efluentes de una industria curtiembre local*. Pontificia Universidad Católica de Peru.
- Laudenslager, M. J., & Sigmund, W. M. (2012). Electrospinning. In B. Bhushan (Ed.), *Encyclopedia of Nanotechnology* (pp. 769–775). Dordrecht: Springer Netherlands.
https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4_357
- Li, L., Li, Y., Cao, L., & Yang, C. (2015). Enhanced chromium (VI) adsorption using nanosized chitosan fibers tailored by electrospinning. *Carbohydrate Polymers*, 125, 206–213. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.02.037>
- Liu, T. Y., Zhao, L., & Wang, Z. L. (2012). Removal of hexavalent chromium from wastewater by Fe₀-nanoparticles-chitosan composite beads: characterization, kinetics and thermodynamics. *Water Science and Technology*, 66(5), 1044–1051.
<https://doi.org/10.2166/wst.2012.278>
- M. N. V. Ravi Kumar, *,†, R. A. A. Muzzarelli, ‡, C. Muzzarelli, ‡, H. Sashiwa, § and, & Dombll, A. J. (2004). Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives.
<https://doi.org/10.1021/CR030441B>
- Macagnano, A., Zampetti, E., & Kny, E. (Eds.). (2015). *Electrospinning for High Performance Sensors*. Cham: Springer International Publishing.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-14406-1>
- Marzouk, I., Hannachi, C., Dammak, L., & Hamrouni, B. (2011). Removal of chromium by adsorption on activated alumina. *Desalination and Water Treatment*, 26(1–3), 279–286. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1833>
- Mercante, L. A., Scagion, V. P., Migliorini, F. L., Mattoso, L. H. C., & Correa, D. S. (2017). Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 91, 91–103.
<https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2017.04.004>
- Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>
- Morocho, M. (2017). *TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE UNA CURTIEMBRE*



EN EL CANTON CUENCA MEDIANTE LA APLICACIÓN DOSIFICADA DE EMAs (Microorganismos Eficientes Autóctonos). UNIVERSIDAD DE CUENCA.

- Mwinyihija, M. (2010). Main Pollutants and Environmental Impacts of the Tanning Industry. In *Ecotoxicological Diagnosis in the Tanning Industry* (pp. 17–35). New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6266-9_2
- Nakano, Y., Takeshita, K., & Tsutsumi, T. (2001). Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research*, 35(2), 496–500. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00279-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00279-7)
- Neto, C. G. T., Giacometti, J. A., Job, A. E., Ferreira, F. C., Fonseca, J. L. C., & Pereira, M. R. (2005). Thermal Analysis of Chitosan Based Networks. *Carbohydrate Polymers*, 62(2), 97–103. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2005.02.022>
- Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., ... Nguyen, T. V. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574–585. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.08.124>
- Niederberger, M., & Pinna, N. (2009). *Metal oxide nanoparticles in organic solvents : synthesis, formation, assembly and application*. Springer.
- Niño, I., & Ortiz, D. (2008). *Evaluacion de dos clases de carbon activado granular para su aplicacion efectiva en la remocion de fenoles en los vertimientos de una empresa jabonera*. Universidad de La Salle.
- Obeid, L., Bée, A., Talbot, D., Jaafar, S. Ben, Dupuis, V., Abramson, S., ... Welschbillig, M. (2013). Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. *Journal of Colloid and Interface Science*, 410, 52–58. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2013.07.057>
- Ohkawa, K., Cha, D., Kim, H., Nishida, A., & Yamamoto, H. (2004). Electrospinning of Chitosan. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(18), 1600–1605. <https://doi.org/10.1002/marc.200400253>
- Owlad, M., Aroua, M. K., Daud, W. A. W., & Baroutian, S. (2009). Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 200(1), 59–77. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9893-7>
- Ozdemir, C., Karatas, M., Dursun, S., Argun, M. E., & Dogan, S. (2005). Effect of Mnso₄ on the Chromium Removal from the Leather Industry Wastewater. *Environmental*



- Technology*, 26(4), 397–400. <https://doi.org/10.1080/09593332608618551>
- Park, D., Lim, S.-R., Yun, Y.-S., & Park, J. M. (2007). Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere*, 70(2), 298–305.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2007.06.007>
- Parsons, J. G., Hernandez, J., Gonzalez, C. M., & Gardea-Torresdey, J. L. (2014). Sorption of Cr(III) and Cr(VI) to high and low pressure synthetic nano-magnetite (Fe₃O₄) particles. *Chemical Engineering Journal*, 254, 171–180.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.05.112>
- Pendekal, M. S., & Tegginamat, P. K. (2012). Development and characterization of chitosan-polycarbophil interpolyelectrolyte complex-based 5-fluorouracil formulations for buccal, vaginal and rectal application. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 20(1), 67. <https://doi.org/10.1186/2008-2231-20-67>
- Pillai, C. K. S., Paul, W., & Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 34(7), 641–678. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2009.04.001>
- Rahman, O. ur, Mohapatra, S. C., & Ahmad, S. (2012). Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 132(1), 196–202.
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.11.032>
- Rajput, S., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2016). Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 468, 334–346.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2015.12.008>
- Razzaz, A., Ghorban, S., Hosayni, L., Irani, M., & Aliabadi, M. (2016). Chitosan nanofibers functionalized by TiO₂ nanoparticles for the removal of heavy metal ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 333–343.
<https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2015.06.003>
- Rogina, A. (2014). Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. *Applied Surface Science*, 296, 221–230.
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.01.098>
- Rosales, C. (2014). *Estudio de la remoción de Cr VI en soluciones acuosas empleando*



un silicato natural y modificado. Universidad Autonoma del Estado de México.

- Sarin, V., & Pant, K. K. (2006). Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, 97(1), 15–20.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.02.010>
- Sencadas, V., Correia, D. M., Areias, A., Botelho, G., Fonseca, A. M., Neves, I. C., ... Lanceros Mendez, S. (2012). Determination of the parameters affecting electrospun chitosan fiber size distribution and morphology. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1295–1301. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2011.09.017>
- Shalaby, T. I., Fikrt, N. M., Mohamed, M. M., & El Kady, M. F. (2014). Preparation and characterization of iron oxide nanoparticles coated with chitosan for removal of Cd(II) and Cr(VI) from aqueous solution. *Water Science and Technology*, 70(6), 1004–1010. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.315>
- Shi, L., Zhang, X., & Chen, Z. (2011). Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Research*, 45(2), 886–892. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.09.025>
- Sun, K.; Li, Z. H. (2011). Preparations, properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning. *EXPRESS Polymer Letter*, 5(4), 342–361. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.34>
- Sun, K., & Li, Z. H. (2011). Preparations , properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning. Retrieved from <https://www.semanticscholar.org/paper/Preparations-%2C-properties-and-applications-of-based-Sun-Li/4c0743052900256b48e3dd010a1e699cad375701>
- Sun, S., & Zeng, H. (2002). Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28), 8204–8205. <https://doi.org/10.1021/ja026501x>
- Tian, X., Wang, W., Tian, N., Zhou, C., Yang, C., & Komarneni, S. (2016). Cr(VI) reduction and immobilization by novel carbonaceous modified magnetic Fe₃O₄/halloysite nanohybrid. *Journal of Hazardous Materials*, 309, 151–156. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.01.081>
- Unceta, N., Séby, F., Malherbe, J., & Donard, O. F. X. (2010). Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(3), 1097–1111. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3417-1>



USEPA. (1992). METHOD 7196A CHROMIUM, HEXAVALENT (COLORIMETRIC).

Retrieved from <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7196a.pdf>

Valle, J. P., Gonzalez, B., Schulz, J., Salinas, D., Romero, U., Gonzalez, D. F., ...

Parsons, J. G. (2017). Sorption of Cr(III) and Cr(VI) to K₂Mn₄O₉ nanomaterial a study of the effect of pH, time, temperature and interferences. *Microchemical Journal*, 133, 614–621. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2017.04.021>

Vanegas, M. E., Vázquez, V., Moscoso, D., & Cruzat, C. (2015). Síntesis y

caracterización de nanopartículas magnéticas del tipo Fe₃O₄/TiO₂, efecto del pH en la dispersión y estabilización en soluciones acuosas. *Mazkana*, 5(1), 43–55.

Retrieved from

<https://publicaciones.ucuenca.edu.ec/ojs/index.php/maskana/article/view/428>

Villanueva, A. (2017). *Estudio de la remoción de cromo hexavalente presente en solución acuosa, empleando la biomasa de Musa Paradisiaca como biosorbente*. Universidad Autónoma del Estado de Mexico.

Weska, R. F., Moura, J. M., Batista, L. M., Rizzi, J., & Pinto, L. A. A. (2007). Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 80(3), 749–753.

<https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2006.02.006>

Yuan, P., Fan, M., Yang, D., He, H., Liu, D., Yuan, A., ... Chen, T. (2009).

Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 821–829. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.083>

Zhao, Y.-G., Shen, H.-Y., Pan, S.-D., Hu, M.-Q., & Xia, Q.-H. (2010). Preparation and characterization of amino-functionalized nano-Fe₃O₄ magnetic polymer adsorbents for removal of chromium(VI) ions. *Journal of Materials Science*, 45(19), 5291–5301. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4574-5>

Zuo, P.-P., Feng, H.-F., Xu, Z.-Z., Zhang, L.-F., Zhang, Y.-L., Xia, W., & Zhang, W.-Q. (2013). Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films. *Chemistry Central Journal*, 7(1), 39. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-39>



ANEXOS

Anexo 1 Tabla de datos experimentales de adsorción a pH 2,3y 4

Muestra	pH					
	2		3		4	
	C _f (mg/L Cr (VI))	% R	C _f (mg/L Cr (VI))	% R	C _f (mg/L Cr (VI))	% R
CS3%	3,62	27,50	2,97	40,60	3,33	33,40
CS3%NP1%	3,52	29,60	2,56	48,80	2,53	49,40
CS3%NP2%	3,68	26,30	2,82	43,60	3,57	28,60
CS4%	3,72	25,60	2,80	43,90	3,34	33,30
CS4%NP1%	3,92	21,60	2,49	50,20	2,71	45,90
CS4%NP2%	3,67	26,60	3,08	38,40	3,68	26,40

Anexo 2 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS3%

Tiempo (min)	C _f (mg/L Cr (VI))	% R	Q (mg/g)
0	0	0	0
1	3,16	36,80	7,36
3	2,87	42,60	8,52
5	2,085	58,30	11,66
7	1,875	62,50	12,5
9	1,56	68,80	13,76
11	1,735	65,30	13,06

Anexo 3 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS3%NP1%

Tiempo (min)	C_f (mg/L Cr (VI))	% R	Q (mg/g)
0	0	0	0
1	3,53	29,40	5,88
3	2,505	49,90	9,98
5	1,79	64,20	12,84
7	1,315	73,70	14,74
9	0,585	88,30	17,66
11	0,985	80,30	16,06

Anexo 4 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS3%NP2%

Tiempo (min)	C_f (mg/L Cr (VI))	% R	Q (mg/g)
0	0	0	0
1	3,61	27,80	5,56
3	2,82	43,60	8,72
5	2,205	55,90	11,18
7	2,175	56,50	11,3
9	2,135	57,30	11,46
11	2,41	51,80	10,36

Anexo 5 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS4%

Tiempo (min)	C_f (mg/L Cr (VI))	% R	Q (mg/g)
0	0	0	0
1	3,535	29,30	5,86
3	2,73	45,40	9,08
5	2,035	59,30	11,86
7	1,79	64,20	12,84
9	1,76	64,80	12,96
11	2,21	55,80	11,16

Anexo 6 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS4%NP1%

Tiempo (min)	C_f (mg/L Cr (VI))	% R	Q (mg/g)
0	0	0	0
1	3,495	30,10	6,02
3	2,605	47,90	9,58
5	2,465	50,70	10,14
7	2,475	50,50	10,1
9	2,675	46,50	9,3
11	3,53	29,40	5,88

Anexo 7 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS4%NP2%

Tiempo (min)	C_f (mg/L Cr (VI))	% R	Q (mg/g)
0	0	0	0
1	3,95	21,00	4,2
3	3,08	38,40	7,68
5	2,56	48,80	9,76
7	2,14	57,20	11,44
9	2,09	58,20	11,64
11	2,93	41,40	8,28

Anexo 8 Tabla de datos experimentales de incremento en la concentración inicial de Cr (VI) para CS3%NP1%

C_i (mg/L Cr (VI))	C_f (mg/L Cr (VI))	% R	Q (mg/g)
0	0	0	0
5	0,585	88,30	17,66
10	4,52	54,80	21,92
20	7,88	60,60	48,48
50	21,725	56,55	113,1
100	59,5	40,50	162
200	122	39,00	312

500 408,75 18,25 365

Anexo 9 Tabla de datos experimentales de incremento en la concentración de adsorbente (CS3%NP1%) para una concentración de 100 mg/L de Cr (VI)

C. Adsorbente (mg/L)	C_f (mg/L Cr (VI))	% R
0	0	0
0,25	59,5	40,5
0,5	40	60
0,75	28,75	71,25
1	14,25	85,75

Anexo 10 Tabla de datos experimentales de tiempo de contacto para CS3%NP1% a 45°C

Tiempo (min)	C_f (mg/L Cr (VI))	% R	Q (mg/g)
0	0	0	0
1	3,06	38,80	7,76
3	1,845	63,10	12,62
5	1,555	68,90	13,78
7	1,16	76,80	15,36
9	1,1	78,00	15,6

Anexo 11 Valores del modelo lineal de isoterma de Langmuir

Ce	Qe	Ce/Qe
4,52	21,92	0,20620438
7,88	48,48	0,16254125
21,725	113,1	0,19208665
59,5	162	0,36728395
122	312	0,39102564
408,75	365	1,11986301

Anexo 12 Valores del modelo lineal de isoterma de Freundlich.

Ce	Qe	Log Ce	Log Qe
4,52	21,92	0,6551	1,3408
7,88	48,48	0,8965	1,6855
21,725	113,1	1,3369	2,0534
59,5	162	1,7745	2,2095
112	312	2,0492	2,4941
408,75	365	2,6114	2,5622

Anexo 13 Parámetros lineales del modelo cinético de adsorción de pseudo primer orden.

Tiempo(min)	q (mg/g)	log(q_e-q_t)
1	5,88	1,0726
3	9,98	0,8876
5	12,84	0,6866
7	14,74	0,4712
9	17,66	-1,3979

Anexo 14 Parámetros lineales del modelo cinético de adsorción de pseudo segundo orden.

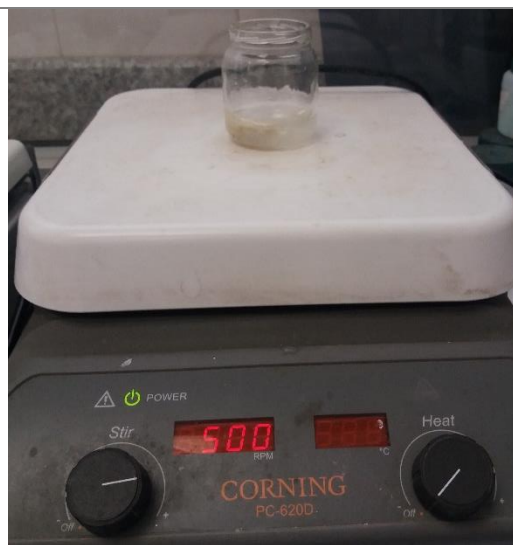
Tiempo(min)	q (mg/g)	t/q_t
1	5,88	0,17
3	9,98	0,3006
5	12,84	0,3894
7	14,74	0,4748
9	17,66	0,5096
11	16,06	0,6849

Anexo 15 Fotografías de Trabajo de Investigación

Síntesis de NPs



Preparación de soluciones poliméricas



Fabricación de microfibras por *electrospinning*



Experimentos de Adsorción

